

Н.Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ
И.И. ЧЕРНЯЕВ

**химия
комплексных
сочинений**

Н. Н. ЖЕЛИГОВСКАЯ

И. И. ЧЕРНЯЕВ

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Допущено

Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических специальностей
высших учебных заведений



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА — 1966

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге систематически изложены основные положения химии комплексных (координационных) соединений и отражены ее перспективные направления. Весь материал сконцентрирован в сравнительно небольшом объеме, что делает книгу вполне доступной для студентов при изучении химии и физико-химических методов исследования комплексных соединений в соответствии с учебной программой. Вместе с тем учебник может быть полезен специалистам и научным работникам.

В последнее время развитие химии комплексных соединений вступило в новую фазу, характеризующуюся все более широким применением современных физико-химических методов исследования. Несмотря на все возрастающее количество оригинальных научных трудов, публикующихся в отечественных и зарубежных периодических изданиях эти вопросы почти не освещены в учебной литературе.

Руководствуясь собственным опытом преподавания, а также изложенными выше обстоятельствами, авторы считают необходимым включить в настоящую книгу вопросы физико-химического исследования комплексных соединений. Таким образом, главной особенностью этой книги является систематическое и доступное студентам изложение вопросов физико-химического исследования комплексных соединений.

Второй ее особенностью является изложение закономерности трансвлияния на современном уровне, которая почти не отражена в учебной литературе.

Третью особенность составляет включение в общий курс современных теоретических представлений о строении комплексных соединений и изложение этих представлений в форме, не требующей специальной математической подготовки читателя.

В основу этой книги взяты лекции, читаемые на химическом факультете МГУ акад. И. И. Черняевым по курсу «Химия комплексных соединений» и канд. хим. наук Н. Н. Желиговской по курсу «Физико-химические методы исследования комплексных соединений». Изложение основного материала этих курсов вы-

полнено кандидатом химических наук Н. Н. Желиговской под общей редакцией акад. И. И. Черняева.

Авторы признательны рецензентам книги акад. А. В. Аблову, акад. А. А. Гринбергу, сделавшим ряд ценных указаний, использованных авторами при окончательной обработке текста, а также докт. хим. наук М. Е. Дяткиной и канд. хим. наук А. И. Григорьеву за замечания по разделам «Современные теоретические представления» и «Инфракрасные спектры поглощения».

Замечания читателей будут с благодарностью приняты авторами.

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем приступить к изложению специального курса химии комплексных соединений, рассмотрим вопрос о том, какие именно вещества объединяют в класс комплексных соединений и что служит предметом изучения этого раздела неорганической химии.

Из общего курса химии известно, что отдельные химические элементы, соединяясь между собой, образуют простые соединения, или соединения первого порядка. К ним относятся, например, оксиды (Na_2O , CuO), галиды (NaCl , CuCl_2) и т. п. Они могут сочетаться между собой, образуя соединения высшего порядка, или комплексные *. Соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к существованию в растворе, называются комплексными. В некоторых случаях заряд комплекса может быть равен нулю (комплексные соединения типа неэлектролитов).

Комплексным ионом (или комплексом) называется сложный ион, который состоит из атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с одной или несколькими молекулами, или ионами, способными к самостоятельному существованию. Например, тетрапиридинкупро-(II) нитрат $[\text{Cu}(\text{Py})_4](\text{NO}_3)_2$ можно рассматривать как продукт взаимодействия $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и пиридина (Py), причем свойства комплекса отличны от свойств исход-

* В литературе имеется много определений понятия комплексное соединение, основанных на самых различных признаках: невозможность представить строение комплексного соединения с позиций классического учения о валентности, представления о природе сил комплексообразования, устойчивость соединений в растворе и т. д. Рассмотрению этих свойств и посвящена настоящая книга. Ни одно из этих определений нельзя считать совершенным, так как при детальном его рассмотрении становится ясно, что или отдельные классы комплексных соединений оказываются вне рамок этого определения или, наоборот, в класс комплексных соединений включаются вещества, не обладающие целым рядом свойств обычных комплексных соединений. Поэтому к определению понятия комплексное соединение мы подходим, исходя из данных о путях его образования. Приведенное здесь определение, к сожалению, не свободно от недостатков, но на практике оно, по-видимому, может оказаться полезным, так как более или менее четко намечает границы существования комплексных соединений.

ных веществ. Способный к существованию в растворе и в кристаллическом состоянии комплекс $[\text{CuPy}_4]^{2+}$ состоит из двухзарядного центрального иона Cu (II) и координированных четырех молекул пиридина.

В последнее время в литературе наряду с термином *комплексные соединения* часто употребляется тождественный ему термин *координационные соединения*.

Простые соединения не могут сочетаться между собой совершенно произвольным образом. Закономерности, которые лежат в основе получения комплексных соединений, и законы, управляющие процессами их образования, и изучают в особом разделе неорганической химии — химии комплексных соединений. Этот класс насчитывает гораздо больше представителей, чем класс простых соединений, несмотря на то, что сложно построенные соединения встречаются редко. Хотя исторически обстоятельства сложились так, что исследователи рассматривали комплексные соединения, как отдельный сравнительно узкий класс простых соединений, правильнее же считать простые соединения одним из классов комплексных. Например, соль Na_2SO_4 представляет собой соединение, содержащее комплексно построенный сульфат-ион SO_4^{2-} с четырехкоординационным центральным ионом S(VI).

Комплексные соединения, обладающие определенной совокупностью близких свойств, объединяют в отдельные группы.

Комплексные соединения — продукты сочетания солей металлов с почти недиссоциированными на составные части органическими или неорганическими молекулами, содержащими гетеро-атомы с донорной функцией (например, атомы S, N, O, As, P и т. д.). Сюда относят многочисленные аммиакаты, соединения с алкилпроизводными арсина, фосфина, многочисленные комплексные производные тиоэфиров, тиоспиртов и т. п. Например, $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}^*$, $\{(\text{NH}_2)_2\text{CS}\}_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$.

Двойные соли — комплексные соединения, которые, как это следует из самого названия класса, формально можно представить как продукты сочетания двух солей.

Внутрикомплексные соединения — циклические соединения, типа неэлектролитов, содержащие в составе внутренней сферы адденды, присоединенные одновременно за счет главных и побочных валентностей. Примером этих соединений может служить соединение меди с гликоколом $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$.

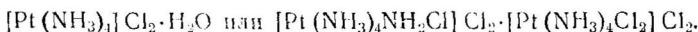
Изо- и гетерополисоединения и их соли — комплексные соединения, которые формально можно представить как продукты присоединения к молекулам кислоты ангидрида той же или другой кислоты. Например, $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$.

* Способ изображения строения комплексных соединений приведен на стр. 9, 10, 39.

Многоядерные соединения — вещества, содержащие в составе внутренней сферы несколько атомов металлов, соединенных группами, называемыми мостиковыми группами.

Комплексы типа полигалидов и полисульфидов формально можно представить как продукты присоединения к молекулам галогенидов или сульфидов соответственно молекул галогена или серы.

Сверхкомплексные соединения — продукты сочетания комплексных соединений между собой или комплексных соединений с молекулами соединений первого порядка. Например



Приведенная классификация в значительной степени условна. Так внутрикомплексные соединения (иначе внутренние комплексные соли) по своей природе являются циклическими соединениями; к последним относятся многие из продуктов сочетания ионов металлов с молекулами органических или неорганических веществ. Кроме указанных групп, известны и некоторые другие соединения, которые приближенно можно рассматривать как комплексные соединения.

Комплексные соединения обладают некоторыми характерными для них особенностями.

1. Строение комплексных соединений нельзя объяснить, пользуясь классическими представлениями о валентности, что следует из концепции, рассматривающей комплексные соединения как продукты сочетания простых валентно насыщенных веществ.

2. В зависимости от природы связей координационные соединения грубо можно разделить на ионные (с преимущественно ионогенной связью центральный ион — адденд) и ковалентные (соединения с выраженным комплексным характером связи центральный ион — адденд). В литературе неоднократно указывали на условность такого рода классификации. Подчас понятие прочность связи подменяли ковалентностью связи. Некоторые комплексы (например, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) классифицировали как ионные, хотя они содержат связи более ковалентные, чем некоторые вещества, отнесенные к ковалентным (например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

Чтобы устранить произвольное толкование понятий ковалентности и прочности связей для классификации комплексных соединений были введены новые термины. Так, Г. Таубе предложил классифицировать координационные соединения по электронной структуре комплекса. Относительно стабильные комплексы, образованные d -орбитами с более низким квантовым числом, гибридизирующиеся с sp^3 -орбитами с более высоким квантовым числом, Таубе назвал *внутриорбитальными*. К *внешнеорбитальным* комплексам он отнес более лабильные комплексы, в кото-

рых связи образованы *sp*- и *d*-орбитами с одинаковыми квантовыми числами (табл. 1, заимствована из работ Таубе). Согласно его классификации внешнеорбитальные комплексы характеризуются высокими скоростями реакций обмена, внутрисферного замещения и рацемизации оптически активных изомеров.

Таблица 1

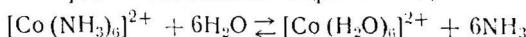
Электронная конфигурация центрального иона и лабильность комплексов

Электронная конфигурация центрального иона*	Ионы металлов-комплексообразователей
$d^0d^0d^0 [d^2sp^3]^*$	<i>1. Внутриорбитальные комплексы</i> Лабильные комплексы Sc (III), Y (III), р. з. э. (III), Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV), Ce (IV), Th (IV), Nb (V), Ta (V), Mo (VI), W (VI), Np (III), Pu (III) Ti (III), V (IV), Mo (V), W (V), Re (VI) Ti (II), V (III), Nb (III), Ta (III), W (IV), Re (V), Ru (V)
$d^1d^0d^0 [d^2sp^3]$	Инертные комплексы V (II), Cr (III), Mo (III), W (III), Mn (IV), Re (IV)
$d^2d^1d^1 [d^2sp^3]$	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$, Re (III), Ru (IV), Os (IV)
$d^2d^2d^1 [d^2sp^3]$	Mn (CN) $_6^{4-}$, Re (II), Fe (CN) $_6^{3-}$, Fe (<i>o</i> -phen) $_3^{3+}$, Fe (dipy) $_3^{3+}$, Ru (III), Os (III), Ir (IV).
$d^2d^2d^2 [d^2sp^3]$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Fe (<i>o</i> -phen) $_3^{2+}$, Fe (dipy) $_3^{2+}$, Ru (II), Os (II), Co (III) — во всех комплексах, кроме CoF_6^{3-} , Rh (III), Ir (III), Pd (IV), Pt (IV).
	<i>2. Внешнеорбитальные комплексы</i> Al $^{3+}$, Mn $^{2+}$, Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$, Co $^{2+}$, Ni $^{2+}$, Zn $^{2+}$, Cd $^{2+}$, Hg $^{2+}$, Ga $^{2+}$, In $^{3+}$, Ti $^{3+}$, Mg $^{2+}$

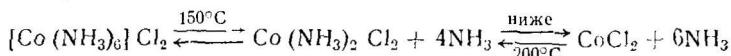
* В скобках показаны гибридные орбиты.

Внутриорбитальные соединения, наоборот, отличаются малыми скоростями превращений. Поэтому в настоящей книге соединения первого типа называются *равновесными* в отличие от вторых *неравновесных* комплексов.

Гексаммин двухвалентного кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — довольно типичное соединение равновесного типа, в растворе и при нагревании в твердом состоянии обратимо диссоциирует:

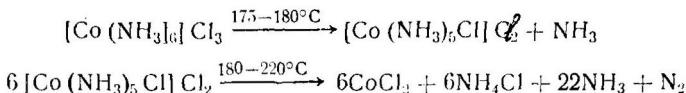


при нагревании:

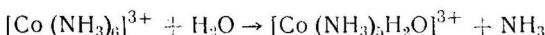


Изменяя концентрацию аммиака в растворе можно увеличивать или уменьшать концентрацию комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Пропуская аммиак над продуктами термического распада $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, можно вернуться к исходному соединению $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Типичный ковалентный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ при нагревании необратимо разрушается:



В растворе же необратимая реакция протекает медленно

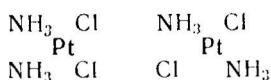


Согласно определениям Я. Бьеррума ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ стабилен с термодинамической точки зрения лишь в растворах с концентрацией NH_3 выше 10^{-5} . Практически комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ не разлагается не только в водном растворе, но и при его обработке щелочью на холода. В этом смысле можно говорить о метастабильности, или неравновесности, ковалентных комплексных соединений, хотя устойчивость этих метастабильных состояний на практике остается высокой. Из этого весьма существенно обстоятельства следуют серьезные выводы.

I. Неравновесные комплексные соединения и в твердом и в растворенном состоянии имеют определенную прочную пространственную конфигурацию (в отличие от равновесных соединений, устойчивых в твердом состоянии, а в растворе быстро подвергающихся реакциям замещения), что сближает неравновесные комплексы с органическими веществами.

По строению комплексные соединения в большинстве случаев можно отнести к одному из следующих типов: плоско построенные комплексы; тетраэдрически построенные комплексы; комплексы с октаэдрическим строением.

Например, в молекуле $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ион $\text{Pt}^{(II)}$ находится в центре квадрата, в вершинах которого располагаются две молекулы аммиака и два иона хлора. Такое расположение может быть осуществлено двумя способами, поэтому известны два соединения, не переходящие друг в друга:

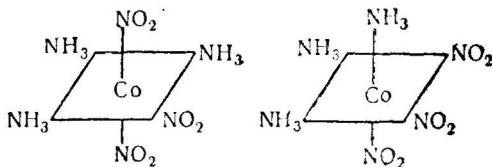


Они имеют один и тот же состав, но разное строение, поэтому обладают разными свойствами.

Одна из модификаций $[\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Co}]$ имеет тетраэдрическое строение: ион $\text{Co}^{(II)}$ расположен в центре тетраэдра, в верши-

нах которого находятся две молекулы пиридина и два иона хлора.

В качестве примера комплексов с октаэдрической конфигурацией рассмотрим строение изомеров общей формулы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. В центре октаэдра располагается ион $\text{Co}^{(III)}$, а в вершинах — молекулы NH_3 и нитрогруппы:



Кроме соединений октаэдрического, тетраэдрического или плоского строения, значительно реже встречаются имеющие линейное строение (координационное число 2) комплексы, построенные по типу треугольника (координационное число 3), тетрагональной антипризмы (координационное число 8) и др.

Рентгеноструктурные исследования ряда комплексов с координационным числом 5 показали тригонально-бипирамидальное строение внутренней сферы таких соединений, хотя в ряде случаев оказалось, что пентакоординатные комплексы имеют многоядерное строение.

Для соединений с гептакоординатным центральным ионом на основании теоретических расчетов можно предполагать строение по типу пентагональной бипирамиды или по типу октаэдра, в котором все вершины заняты аддендами, а седьмой адденд находится над центром одной из граней. Наконец третий возможный случай осуществляется у соединений типа $R_2[\text{MF}_7]$, где $R = \text{K}, \text{H}, \text{NH}_4$, а $M = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$.

В кристаллах этих соединений шесть из семи атомов находятся в вершинах тригональной призмы, а седьмой расположен над центром одной из четырехугольных граней призмы.

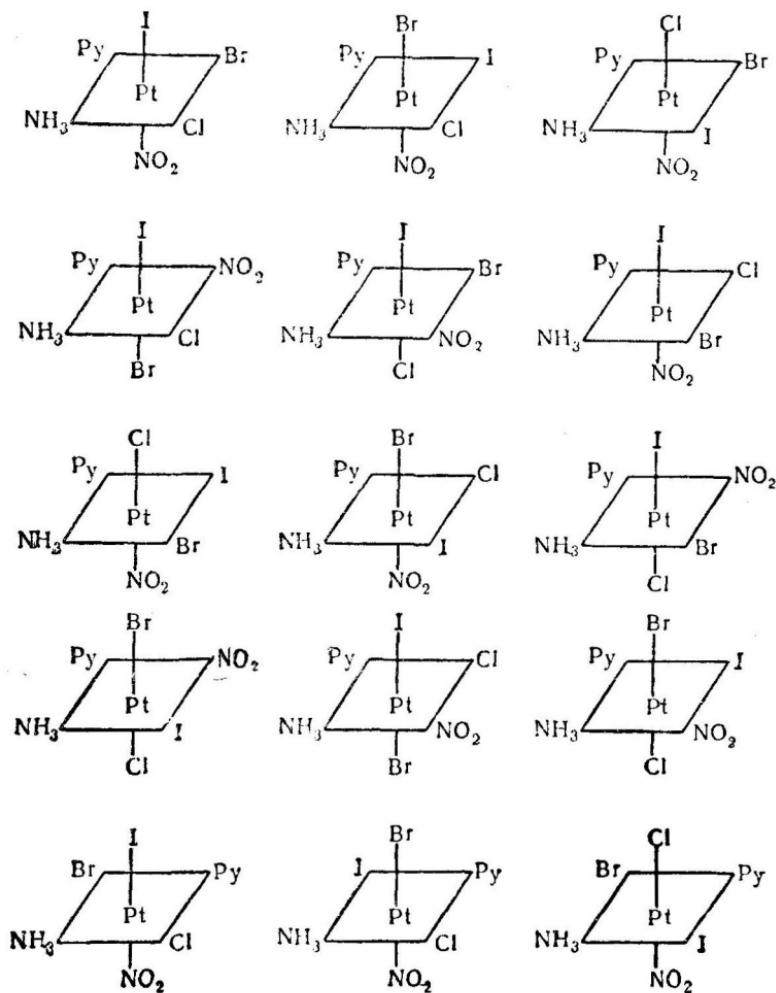
Если координационное число центрального иона равно 8, то возможна одна из следующих пространственных конфигураций: куб; тетрагональная антипризма (например, $[\text{TaF}_8]^{3-}$); додекаэдр $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{2-}$; тригональная призма (шесть аддендов располагаются в вершинах призмы, а два лежат над центрами треугольных или двух четырехугольных граней призмы, например, OsF_8).

Теоретические расчеты подтверждают возможность осуществления любого из этих случаев.

Крайне немногочисленны соединения с координационными числами и больше 9 ($[\text{OsF}_9]^-$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{ZrF}_9]^{5-}$).

2. Наличие прочной пространственной конфигурации у комплексных соединений приводит к проявлению изомерии. Для соединения одного и того же состава возможно существование

нескольких изомерных форм, причем переход одной из них в другую затруднен вследствие неравновесного характера комплексных соединений. Так, для соединений с шестью различными заместителями, например $\text{PtNH}_3\text{PyClBrINO}_2$, предсказано существование пятнадцати изомеров:



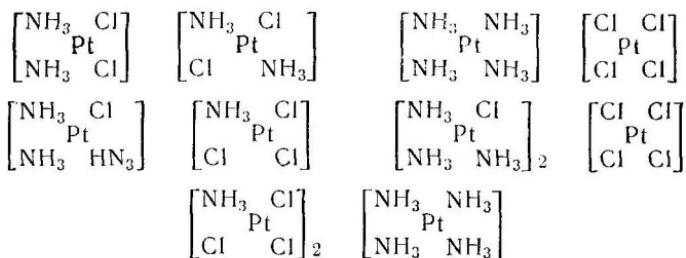
Большинство из них уже получено. Каждое из пятнадцати веществ существует в двух формах, отличающихся друг от друга как предмет и его зеркальное изображение. Оптически активные формы могут, смешиваясь или соединяясь друг с другом, образовать рацематы. Таким образом создаются возможности для образования около 50 веществ, подчиняющихся одной и той же стехиометрической формуле.

Так как эти комплексные соединения представляют собой неравновесные системы, переход одной изомерной формы в другую затруднен.

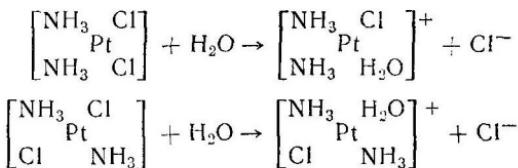
Совершенно иные соотношения наблюдаются у равновесных соединений. Для них пространственная ориентация устойчива только в твердом состоянии, тогда как в растворе порядок расположения одних ионов около других нарушается. Например, внешние формулы двух соединений $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ совершенно аналогичны. Но первое в растворе существует в виде термодинамически равновесных гидратированных форм:



тогда как второе — в виде молекул следующих веществ:



подвергающихся в растворе распаду на ионы и в некоторой степени гидролитическому расщеплению по схеме



но не переходящих ни друг в друга, ни в координационные полимеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$.

3. Наличие пассивных сопротивлений, малая скорость, а иногда даже и практическая невозможность перехода одного изомера в другой, неравновесность этого процесса приводят к тому, что существуют вещества, отличающиеся по молекулярному весу, но обладающие одним и тем же стехиометрическим составом. Такое явление называется *координационной полимерией*. Разберем это явление на примере соединений общей формулы $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

При взаимодействии хлороплатинита калия K_2PtCl_4 с раствором NH_3 в разных условиях можно выделить целую серию соединений, содержащих на один атом платины две амино- и две хлорогруппы, отличающихся друг от друга молекулярным весом. Вещества $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ и $[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\text{Pt}][\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}]$, так же как

$[(\text{NH}_3)_3\text{ClPt}]_2[\text{PtCl}_4]$ и $[\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}]_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$, являются координационными изомерами, т. е. обладают одинаковым молекулярным весом и одинаковым составом, но группы, входящие во внутреннюю сферу этих соединений, по-разному распределены около каждого из центральных атомов металла комплексных ионов.

Каждое вещество вполне устойчиво и не переходит в другую изомерную форму.

Кроме упомянутых видов изомерии (геометрическая, оптическая, координационная изомерия и координационная полимерия), известны другие (см. стр. 70, 71, 75). Таким образом, вследствие неравновесности комплексов их отдельные изомерные формы обладают определенной устойчивостью и не проявляют тенденции к переходу друг в друга.

4. Неравновесность отдельного типа комплексных соединений ведет к тому, что в химии комплексных соединений оказываются не связанными причинной связью два основных закона химии — закон постоянства состава и закон постоянства свойств. Эти два закона оказались бы непосредственно связанными, если бы процессы перехода одного изотопа в другой, одного аллотропического видоизменения в другое, одного изомера в другой и т. п. происходили с моментальной скоростью, обратимо, т. е. если бы эти процессы были равновесными.

В области неорганической химии часто наблюдается явление, когда состав вещества определяет его свойства, потому что данному составу отвечает лишь одно вещество. Что касается комплексных соединений, то здесь дело обстоит гораздо сложнее. В силу их неравновесности различные методы получения приводят к веществам одинакового состава, но различного строения и вследствие этого обладающих различными свойствами. Состав соединения, следовательно, не является единственным фактором, определяющим свойства комплексных соединений.

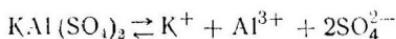
5. Неравновесность комплексных соединений приводит еще к одному следствию — к замедлению реакций внутрисферного замещения.

Комплексные соединения грубо можно разделить на неэлектролиты и соединения, молекулы которых состоят из комплексно построенных катиона или аниона и присоединенных к ним ионов.

Примером неэлектролитов может служить $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, а к электролитам, при диссоциации которых в растворе образуются комплексные ионы, относят $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$.

Ионно присоединенные «простые» анионы или катионы реагируют с ионной скоростью, тогда как химические реакции, при которых претерпевает изменение комплексно построенная часть молекулы, протекают замедленно. Например, при добавлении к раствору $[(\text{NH}_3)_5\text{ClCo}]\text{Cl}_2$ раствора AgNO_3 осаждаются в виде AgCl только два иона Cl^- . Для осаждения третьей хлорогруппы требуется значительное время.

С этой точки зрения интересно рассмотреть принадлежность двойных солей к классу комплексных соединений. Строение двойных солей нельзя удовлетворительным образом объяснить с точки зрения классических представлений о валентности. В этом смысле двойные соли относятся к классу комплексных соединений, хотя в растворе некоторые из них диссоциируют на составляющие их ионы. Поэтому свойства этих двойных солей аддитивно складываются из свойств, входящих в их состав «простых» ионов. Так, в растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ равновесие



нацело сдвинуто в правую сторону. Поэтому и реакции двойных солей, подобных квасцам, протекают с ионной скоростью. Так как и ионно построенные соединения взаимодействуют между собой с отличающимися по величине, но, как правило, очень высокими скоростями, то правильнее думать, что различие между двойными солями и комплексными соединениями носит чисто количественный характер. Возможно, что, работая в областях низких температур с подходящими растворителями, удастся показать, что в этих условиях для двойных солей также окажется характерным замедление скоростей реакций; т. е. для разных элементов область существования неравновесных комплексных соединений неодинакова. Наоборот, прочно построенные комплексные соединения в иных температурных условиях могут оказаться нестойкими.

Замедленность химических превращений сближает неравновесные комплексные соединения с органическими, на что указывал еще Д. И. Менделеев. Комплексно построенные вещества отличаются от органических соединений тем, что строение последних укладывается, а комплексных — не укладывается в рамки классических представлений о валентности. Причина этого кроется в том, что органические соединения — это незаряженные комплексные соединения, у которых координационное число центрального атома (углерода) равно его валентности.

6. В силу своего неравновесного характера комплексные соединения ковалентного типа в ряде случаев не подчиняются правилу фаз. Особенности физико-химических свойств ковалентных комплексов по сравнению с ионными изложены в главе «Физико-химические свойства комплексных соединений».

Применение комплексных соединений. Теоретическое и прикладное значение комплексных соединений огромно.

Разделение большинства редких элементов, благородных металлов стало возможным в результате изучения свойств образованных ими комплексов.

Многие ценные красители по своему строению являются координационными соединениями. Сюда относят, например, же-

лезоцианидные комплексы, многочисленные комплексы Cr (III), Fe (III), и других металлов с органическими производными.

Полифосфаты, комплексы с полиаминокислотами играют важную роль при устраниении жесткости воды.

Довольно интенсивно используют комплексные соединения в гальванопластике и для получения гладких покрытий. Механизм процессов, протекающих при электролизе растворов многих комплексов, остается невыясненным; тем не менее существуют полуэмпирические правила, руководствуясь которыми удается достигнуть в этой области хороших результатов.

Потенциал осаждения металла из комплекса отличается от потенциала выделения металла из простых солей. Координация аддендов ионами металлов-комплексообразователей приводит к изменению величины потенциала выделения металла. Причем потенциал выделения из однотипных комплексов для разных металлов сдвигается в различной степени в зависимости от прочности образующихся комплексов. Поэтому становится возможным электролитическое разделение этих металлов электролизом растворов их координационных соединений. С другой стороны потенциалы осаждения металлов в результате образования комплексов могут быть сближены. Электролиз растворов таких комплексов приводит к выделению сплавов. Например, в присутствии избытка цианид-иона удается электролитически отделить железо от цинка, тогда как при электролизе цианидсодержащих растворов меди и цинка выделяется латунь.

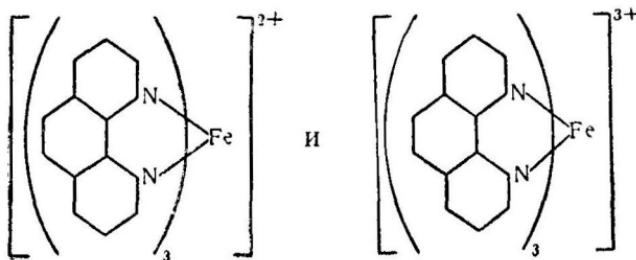
Комплексные соединения широко распространены в природе. Достаточно сказать, что такие жизненно важные вещества, как гемоглобин, хлорофилл, инсулин, энзимы, некоторые витамины и т. п., представляют собой координационные соединения. Основной составной частью хлорофилла зеленых растений является *α*-хлорофилл (см. стр. 77). Наконец, не подлежит сомнению исключительная важность координационных соединений для аналитической химии.

В результате координации свойства соединений (устойчивость, окраска, кристаллическая форма, растворимость и т. д.) существенно изменяются.

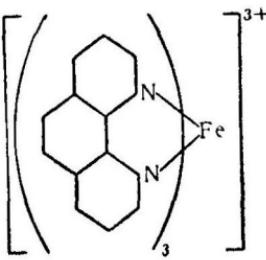
Комплексы, обладающие невысокой растворимостью в определенных растворителях, могут быть использованы в аналитических целях. Интенсивно окрашенные вещества находят применение в колориметрических определениях. Более высокий молекулярный вес комплекса по сравнению с молекулярным весом исходной простой соли способствует более точному весовому определению элемента. Часто координационные соединения применяют в волюметрических методах для маскировки мешающих анализу ионов (например, в присутствии фторид-ионов возможно определение меди, находящейся в растворе в смеси с ионами трехвалентного железа), в качестве титрующих агентов

при определении некоторых металлов, или индикаторов отдельных окислительно-восстановительных реакций.

Например, комплексы:



и



используют в качестве индикаторов в цериевой оксидиметрии.

При полярографических определениях комплексообразователи могут нивелировать присутствие некоторых ионов с близкими потенциалами разложения. Увеличение устойчивости отдельных валентных состояний в результате координации делает возможным определение тех элементов, которые в иных условиях не могут быть обнаружены полярографически. Например, K_3RhCl_6 восстанавливается ртутью до металла и поэтому не может быть использован для полярографического определения родия. Для этих целей применяют более устойчивые гексароданородиат-(III) калия или хлоропентамминородий(III) хлорид.

ГЛАВА I

ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Свойства комплексных соединений определяются двумя факторами — пространственным расположением заместителей вокруг иона металла (иначе, строением комплексных соединений) и характером связи отдельных заместителей с этим ионом (прочность связи, степень ее ионности или ковалентности).

Часто, не располагая данными относительно природы связи, можно сделать правильные выводы относительно строения соединения.

Хотя учение о связи стало научным лишь к 1917 г., отдельные теории строения комплексных соединений были высказаны гораздо раньше.

§ 1. РАННИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Любая теория строения комплексных соединений должна была объяснить:

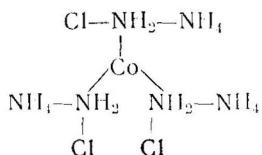
- 1) правила, определяющие состав комплексных соединений;
- 2) способность комплексных соединений образовывать два и более веществ одинакового состава, но обладающих разными свойствами, т. е. явление изомерий;
- 3) различие в химическом поведении молекул и ионов, зависящее от способа связи с металлом-комплексообразователем.

В 1841 г. Грем предположил, что присоединение молекул аммиака к металлу аналогично образованию аммонийных солей. Высказанная в общей форме, эта мысль оказалась верной, но она получила ложное истолкование в работах некоторых ученых в силу отсутствия правильного представления о строении аммонийных солей.

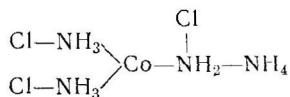
Рассмотрим с точки зрения Грема строение солей Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$. Присоединение аммиака к PtCl_2 действительно во многом аналогично образованию NH_4Cl из аммиака и соляной кислоты, следовательно, формулу этой соли по Грему можно записать $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Такое написание правильно указывает на наличие непосредственной связи платины с азотом аммиака и на равнозначенность двух атомов хлора. Однако формула Грема не да-

ет никаких оснований предполагать существование второго изомера, который к этому времени уже был известен.

Развитию этой теории послужили работы Гофмана. Последний предложил рассматривать металламмиачные соединения как аммонийные соли, в которых водород аммония замещен металлом или аммонийной группой. В частности строение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ согласно его концепции представляется так:



Эта формула верно отражает состав соединения и правильно указывает на равнозначность трех ионов хлора. Концепция Гофмана оставляет без внимания вопрос об изомерии, хотя, например, для соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ возможно существование 2 изомеров. В этом соединении содержатся две хлорогруппы и ион хлора, которые не равнозначны и отличны по свойствам, что не следует из формул, предложенных Гофманом для тетра- и гексамминов:



На основании положений Гофмана нельзя представить строение соединений, содержащих третичные амины, например, пиридинсодержащих комплексов.

Последующие теории, выдвинутые в этот период, можно отнести к одной из трех групп:

1) теории, исходившие из предположения о симметричном, центральном строении комплексов;

2) теории радикалов (формалистические теории, где утрачивает смысл конкретное понятие о связи одних атомов с другими);

3) теории, на основании которых соединениям приписывают цепочечное строение.

Об основных положениях отдельных теорий 1841—1893 гг. см. в табл. 2. Многие из этих представлений утратили в настоящее время свое научное значение и имеют лишь исторический интерес, хотя отдельные высказанные положения оказались правильными.

На основании теорий Бломстрранда и Иергенсена в течение многих лет можно было удовлетворительно объяснить свойства ряда комплексных соединений, предсказать их реакционную способность и наметить методы получения.

Таблица 2

Довернеровские представления о строении комплексных соединений

Автор теории	Год ее выдвижения	Строение $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$, принятное авторами соответствующих теорий	Сущность выдвинутых представлений о строении комплексных соединений
Берцелиус	1841	$ \begin{array}{c} \cdot \text{NH}_2\text{Cl} - \text{NH}_4\text{Cl} \\ \\ \text{Pt} \\ \\ \text{NH}_2\text{Cl} - \text{NH}_4\text{Cl} \end{array} $	<p>Соединения построены асимметрично; адденты образуют цепь, которая содержит разноименны заряженные ионы. Различия в свойствах двух хлорогрупп в соединении $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$ объясняются тем, что одна пара Cl связана с группой NH_2, а другая — с NH_4. Атомы N оказываются различными по своей природе. Вопрос об изомерии комплексных соединений еще не ставился. Теория не дает возможности представить строение соединений, содержащих нечетное количество молекул аммиака. Вследствие этого формулы соединений с нечетным числом молекул аммиака удваивались, например, строение хлоропентамминкобальто(III) хлорида представлялось следующим образом:</p> $ \begin{array}{ccccc} \text{CINH}_4 - \text{NH}_2 & \diagup & \text{NH}_2\text{Cl} & \diagdown & \text{NH}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ \text{CINH}_4 - \text{NH}_2 & & \text{Co} & & \text{NH}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} \\ & & & & \\ & & \text{NH}_4\text{Cl} & & \end{array} $
Клаус	1854	$4\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{Cl}_2$	<p>Клаус считал, что при образовании дихлоротетрамминплатина(IV) хлорида происходит присоединение четырех молекул аммиака и двух молекул хлора к хлористой платине. Основное достоинство теории состоит в том, что соединению придается симметрическая формула, в которой молекулы аммиака связаны с платиной через азот. К недостаткам теории относится невозможность представить различия в свойствах двух пар ионов хлора</p>

Продолжение табл. 2

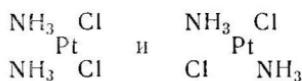
Автор теории	Год ее выдвижения	Строение $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$, принятное авторами соответствующих теорий	Сущность выдвинутых представлений о строении комплексных соединений
Жерар	1856	$(\text{NH}_2)_4\text{Pt} \cdot 4\text{HCl}$	<p>Комплексные аммиакаты представляют собой соединения, в которых атом металла замещает один из атомов водорода аммиака. К образовавшемуся основанию присоединяются молекулы кислоты. Достоинство теории состоит в том, что соединению придается симметрическая формула, в которой молекулы аммиака непосредственно связаны с металлом через азот</p> <p>Основные недостатки теории состоят в следующем:</p> <ol style="list-style-type: none"> Формулы соединения не дают возможности судить о его свойствах Количество присоединенных молекул аммиака не должно быть больше валентности данного металла <p>Основной недостаток теории радикалов состоит в том, что вопрос о связи в молекуле остается открытым</p>
— 20 —	Teории радикалов		
Гримм	1856	$\left[\begin{smallmatrix} 1/2\text{PtCl} \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{NH}_3 \right\} \text{NCl} \Big]_2$	Неравноценными оказываются и атомы хлора и азота
Вельцин	1856	$\left[\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{NH}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{Pt} \right\} \text{Cl}_2 \Big]_2$	В молекуле дихлоротетраммиоплатина(IV) хлориде атомы азота и хлора оказываются неравноценными
Кольбе	1856	$\left[\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{NH}_4 \\ 1/2\text{PtCl}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl} \right]_2$	Атомы хлора разной природы; равнозначность атомов азота не показана

Продолжение табл. 2

Автор теории	Год ее выдвиже-ния	Строение $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$, принятое авторами соответствующих теорий	Сущность выдвинутых представлений о строении комплексных соединений
Бедекер	1862	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \text{N} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \frac{1}{2}\text{Pt} \end{array} \right\} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{N} \{ \text{H}_3 \} \end{array} \right]_2$	Равноценными оказываются и атомы хлора и NH_3 -группы
Бломстранд	1869	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Pt} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	Подчеркивается разница в химической природе двух пар атомов
Кольбе	1870	$\left[(\text{PtCl}_2)'' \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right] \text{N}_2\text{Cl}_2$	Подчеркивается разница в природе двух атомов Cl и двух аминогрупп, хотя в действительности все четыре аминогруппы равноценны
Одлинг	1870	$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HCl}$	Теория представляет собой попытку примирить теории Берцелиуса, Жерара и Бломстранда
Иергенсен	1870	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Pt} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	Правильно подчеркивается разница в функциях двух пар атомов хлора. Атомы, непосредственно связанные с платиной, не диссоциируют в растворе, тогда как хлорогруппы, связанные с платиной посредством молекул аммиака, легко отщепляются. К основным достоинствам теории относится возможность представить строение различных соединений исходя из одних и тех же предпосылок

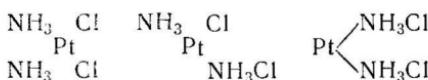
Одно из основных отличий теории Иергенсена от теории Вернера состоит в стремлении объяснить индивидуальные особенности в свойствах отдельных соединений. Вернер же стремился выявить и подчеркнуть то общее, что присуще целому классу соединений: присутствие центрального атома металла комплексообразователя, образование внешней и внутренней сферы, прочность связи внутрисферных групп с центральным атомом и сравнительно высокую подвижность внешнесферных групп и т. п.

Попытки возвратиться к представлениям Иергенсена делались до последнего времени. Например, спустя почти 40 лет после опубликования работы Вернера, вышла из печати статья Дрю, где автор сообщает о синтезе третьего изомера состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. На основании координационной теории Вернера для этого соединения можно предвидеть существование только двух геометрически изомерных форм:



известных в литературе под названием соли Пейроне и соответственно хлорида второго основания Рейзе. Никакого третьего мономера того же состава не было известно.

Согласно представлениям Иергенсена можно предполагать существование трех изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, строение которых Дрю представил следующим образом:



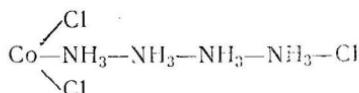
Поэтому сообщение Дрю было воспринято некоторыми как опровержение теории Вернера. Однако немного позже оказалось, что описанное Дрю соединение представляет собой не что иное, как твердый раствор соли Пейроне и хлорида второго основания Рейзе.

Основная идея Иергенсена состоит в том, что образование комплексных соединений происходит внедрением групп между анионом и катионом простой соли. Ионы, связанные с ионом металла, не подвергаются в растворе диссоциации, тогда как ионы, связанные с металлом посредством одной или нескольких молекул, в растворе диссоциируют. При образовании комплексных соединений высшая валентность металла не меняется, т. е. и в простых и в комплексных соединениях металлы проявляют одинаковую валентность.

Чтобы объяснить строение комплексного соединения, не нарушая старых представлений о валентности, Иергенсен вынужден был предположить возможность образования цепей атомами и молекулами, присоединенными к металлу; при этом оказалось,

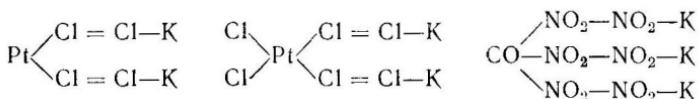
что существует тенденция к проявлению высшей валентности элементом в комплексно присоединенных атомах или молекулах.

Образование аминов кобальта, например тетраммина $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Co}]\text{Cl}$, по Иергенсену представляется так: сначала происходит разрыв связи $\text{Co} - \text{Cl}$ в CoCl_3 и молекула аммиака становится между ионами $\text{Co}(\text{III})$ и Cl^- . Остальные две связи $\text{Co} - \text{Cl}$ в процессе присоединения еще трех молекул аммиака остаются нетронутыми. Таким образом, существует аналогия между органическими и комплексными соединениями, заключающаяся в том, что в химии комплексных соединений оправдывается принцип органической химии: реакция продолжается там, где она уже началась (при окислении одноатомных спиртов образуются альдегиды, а не двухатомные спирты). Строение получающегося тетраммина выражается по Иергенсену формулой



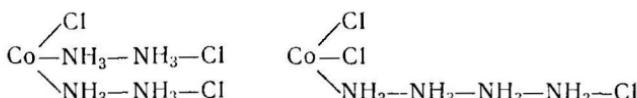
Иергенсен принял, что наибольшей прочностью должны обладать цепи, содержащие не больше четырех молекул аммиака. Поэтому присоединение пятой и шестой молекул аммиака происходит за счет разрыва двух других связей $\text{Co} - \text{Cl}$. Валентность азота в комплексных амининах по Иергенсену оказывается равной пяти.

Важное преимущество теории Иергенсена по сравнению с высказываниями его предшественников состояло во введении единого представления о строении ряда соединений, часто относящихся к существенно различным классам. Так, ацидосоли типа K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ имеют аналогичное аминам строение:

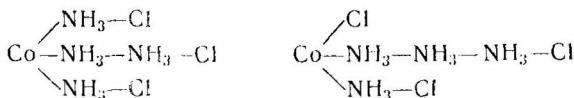


На основании теории Иергенсена можно было объяснить некоторые свойства комплексных соединений.

Существование изомеров следовало из возможности различного распределения групп в цепях около атома металла. Например, известно два геометрических изомера состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, строение которых по Иергенсену можно представить так:



Однако количество изомеров, которое можно было предвидеть исходя из представлений Иергенсена, было гораздо больше, чем число реально существующих веществ одинакового состава и молекулярного веса. Например, для дихлоротетрамминокобальт (III) хлорида следовало ожидать выделения еще, по крайней мере, двух изомеров строения:

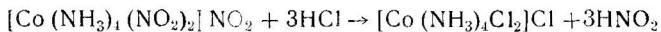


Чем сложнее комплексное соединение по составу, тем шире возможности для проявления изомерии. Но действительность опровергла это следствие из теории строения Иергенсена. Для соединений состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ известны два изомера, тогда как более сложные комплексы пентаммино-гексамминоплатина (IV) хлориды существуют только в одной форме.

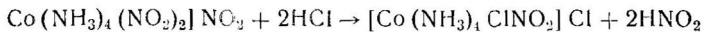
Итак, на основании теории Иергенсена можно предсказать возможность изомерии, но нельзя предвидеть все случаи ее проявления.

Часто исходя из представлений Иергенсена более или менее успешно удавалось объяснить различия в свойствах изомеров. Например, формуле $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ отвечают два геометрических изомера, различающихся по характеру взаимодействия с соляной кислотой.

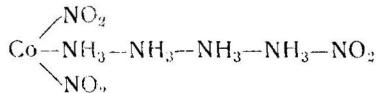
Один из них, так называемая флавосоль, образует при действии HCl хлорид дихлоропроизводных согласно уравнению



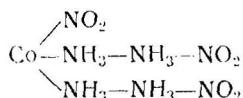
тогда как кроцеосоль (второй изомер) в этих же условиях переходит в хлорид нитрохлоропроизводного:



Иергенсен полагал, что в флавосоли содержится одна аммиачная цепь



а в кроцеосоли — две таких цепи



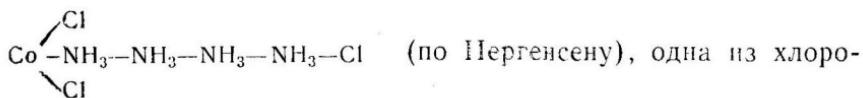
т. е. во флавосоли одинаковым неионогенным характером обладают две нитрогруппы, проявляющие одинаковые свойства.

Третья нитрогруппа связана с Co (III) посредством молекулы аммиака, поэтому имеет ионный характер и подвергается при растворении диссоциации.

В кроцеосоли две нитрогруппы, связанные с ионом Co (III) посредством молекул аммиака, обладают ионным характером и легко замещаются при действии HCl на хлорогруппы. Третья нитрогруппа, связанная с Co (III) неионогенно, обладает выраженной инертностью. Оставалось только объяснить, почему в одном случае неионогенно связанная нитрогруппа заменилась на хлорогруппу, а в другом нет.

Иногда удавалось показать, чем вызваны различия в свойствах двух или нескольких групп, входящих в состав того или иного соединения.

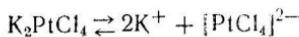
В частности, в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, или



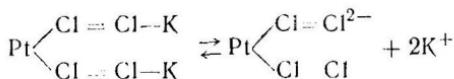
групп обладает более высокой подвижностью по сравнению с двумя другими и сразу осаждается в виде AgCl при добавлении нитрата серебра к раствору дихлоротетраммина. Связь Co—Cl носит по Иергенсену неионгенный характер, поэтому две хлорогруппы, непосредственно связанные с Co (III), инертны, тогда как ион хлора, связанный с Co (III) посредством молекул аммиака, подвергается в растворе диссоциации и осаждается при действии нитрата серебра.

Зная строение соединений, можно было исходя из концепции Иергенсена понять многие другие свойства комплексных соединений:

а) характер диссоциации, например, хлороплатинита калия по уравнению



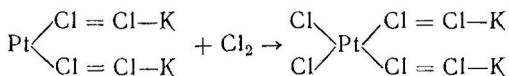
или (по Иергенсену)



объясняется тем, что ион K^+ связан с Pt (II) не непосредственно, а через цепочку хлорогрупп;

б) способность соединений двухвалентной платины переходить в соединения Pt(IV) при действии хлора, брома и других окислителей и легкость, с которой эти соединения восстанавливаются до производных двухвалентной платины, связанных с возможностью образования у иона Pt(II) новой координаты. Этот

процесс по Иергенсену можно записать:



в) под действием растворителя подвергаются диссоциации не только находящиеся в конце цепи ионы K^+ , Cl^- и т. п., но процесс может продолжаться и дальше. Этим объясняется образование акватентамминкобальто(III) хлорида при растворении гексаминкобальто(III) хлорида в воде.

Наиболее существенными недостатками теории являются следующие:

1. Иергенсен, так же как и его многочисленные предшественники, видел причину образования устойчивых комплексных соединений не в стремлении атома металла образовать вокруг себя устойчивые группы, а в тенденции у атомов азота, хлора и некоторых других проявить свою высшую валентность.

2. Рассматривая комплексные соединения как продукты внедрения молекул заместителей между ионом металла и анионом и принимая, что такое внедрение нейтральных молекул заместителей способствует лабилизации связи металла — анион, Иергенсен исключил возможность образования соединений, не диссоциирующих на ионы. В действительности, позже был осуществлен синтез целого ряда соединений типа неэлектролитов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, и путем измерения молекулярной электропроводности показано отсутствие у них диссоциации на ионы.

3. Иергенсен не рассматривал ряд вопросов, связанных с явлением изомерии.

Например, число геометрических изомеров, предсказанных исходя из представлений Иергенсена, получалось большим, чем это оказалось в действительности.

4. Наконец, совершенно неправильно связывать процесс комплексообразования с проявлением атомом металла постоянной валентности, так как в зависимости от природы взаимодействующих веществ металл проявляет различную валентность.

Несмотря на указанные сильные стороны теории, ее пришлось оставить, так как часто предсказания, сделанные на ее основании, не оправдывались на практике.

§ 2. КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

Важнейшим этапом в развитии химии комплексных соединений явилось координационное учение Вернера. Первоначально сформулированное на основе изучения аммиакатов, оно было успешно распространено на другие классы комплексных соединений.

Л. А. Чугуев так оценивает появление теории Вернера: «В настоящее время именно эта теория лучше других охватывает и нагляднее других передает всю совокупность фактического материала, относящегося к комплексным соединениям и в то же время является наиболее плодотворной в качестве руководящего принципа, путеводной нити для дальнейших исследований... Благодаря Вернеру мы получили рабочую гипотезу, оказавшую большие услуги при дальнейшей разработке этой весьма трудной области, до которой раньше мало кто из исследователей отважился прикоснуться. Много новых фактов и обобщений было предсказано и открыто благодаря координационной теории».

На основе координационного учения Вернеру не только удалось выяснить причины изомерии известных к тому времени соединений (*цикло*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, *цикло*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ и т. п.), но и сделать ряд смелых предсказаний относительно существования еще не открытых изомеров.

Теория Вернера, хотя и затрагивала вопрос о способах синтеза тех или иных комплексов, в основном решала только вопрос о строении комплексных соединений. В этом смысле можно сказать, что она возникла как антипод теории Иергенсена.

Главным в учении Вернера явилось признание центрического строения комплексных соединений. Согласно этой теории, все группы, входящие в состав комплексного соединения, располагаются определенным образом вокруг иона металла-комплексообразователя, названного Вернером центральным атомом *. Например, в соединениях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ такими центральными атомами, или центральными ионами, являются $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Pt}(\text{II})$.

В непосредственной близости к центральному иону располагаются молекулы или ионы (так называемые *заместители*, *адденды*, или *лиганды*), образующие внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. В настоящее время в литературе принято обозначать внутреннюю сферу комплексного соединения, включая центральный ион, термином *комплекс*. Если кислотные остатки, присутствующие во внутренней сфере, нейтрализуют заряд центрального иона, то соединение, как правило, не содержит в своем составе других ионов. Примером такого типа соединений являются только что упомянутые изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, относящиеся к неэлектролитам. Но чаще суммарный заряд ионов внутренней сферы не равен заряду центрального иона, тогда комплекс представляет собой комплексный ион,

* Здесь, как и в дальнейшем, речь идет об атомах металла в определенном валентном состоянии, т. е. ионах металла, хотя и не тождественных с ионами металлов в свободном некоординированном состоянии. Поэтому в литературе наряду с понятием центральный атом (введенным Вернером) нашел употребление термин центральный ион. В отличие от свободных ионов такой ион обозначается символом элемента, рядом с которым в скобках пишется римскими цифрами его валентное состояние.

т. е. имеет заряд. Ионы, не находящиеся в непосредственной близости к центральному атому, но нейтрализующие заряд комплексного иона, образуют внешнюю сферу координационного соединения. Группы, образующие внутреннюю сферу комплексного соединения, пишутся в формулах внутри квадратных скобок *, ионы внешней сферы — вне их. Рассмотрим ряд:



В непосредственной близости к центральному иону платины (II) в каждом соединении находится четыре заместителя: аминно- или хлорогруппы. Во внешней сфере первых двух находятся ионы K^+ , а двух последних — ионы Cl^- . Изомеры $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ относятся к классу неэлектролитов.

Разница между ионами внешней и внутренней сфер существенна. Если ионы внешней сферы удерживаются за счет сил электростатического притяжения, то связь групп внутренней сферы с центральным атомом в случае неравновесных комплексов (а иногда и равновесных) приближается по своему характеру к ковалентной. Так, при добавлении раствора нитрата серебра к холодному раствору тетрамминплатина (II) хлорида тут же выпадает осадок хлористого серебра в количестве двух молей на 1 моль $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$. Из раствора при этом можно выделить тетрамминплатина (II) нитрат. С другой стороны осадок AgCl при добавлении AgNO_3 к раствору транс-изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ появляется лишь спустя некоторое время и в незначительном количестве. (Причины появления осадка AgCl обусловлены взаимным влиянием атомов в молекуле; стр. 96.)

Различие в свойствах групп, находящихся во внешней и внутренней сferах, — один из немногих вопросов реакционной способности соединений, которые рассматривал Вернер.

В наиболее прочно построенных соединениях [например, в комплексных соединениях платины (IV), кобальта (III)] различие между группами внутренней сферы и внешнесферными ионами по сути дела сводится к различию между ковалентной и ионной связью. О факторах, способствующих увеличению ионогенности связей центральный ион — адденд см. стр. 96—102.

Не менее существенным в координационной теории Вернера явилось положение Вернера о *главной и побочной валентности*. Вернер считал, что с помощью классических представлений о валентности нельзя описать химические свойства даже простых соединений, поскольку валентность существенным образом зависит от природы вступающих в реакцию веществ. Тем более это невозможно сделать удовлетворительным образом для комплексных соединений, построенных чрезвычайно сложно.

* Относительно другого способа написания формул комплексных соединений см. главу «Номенклатура комплексных соединений», стр. 39.

Более строгой характеристикой элемента является, по Вернеру, координационное число иона металла, показывающее какое количество групп находится во внутренней сфере комплексного соединения, т. е. в непосредственной связи с центральным ионом. Группы внутренней сферы связаны с центральным атомом посредством главной и побочной валентности.

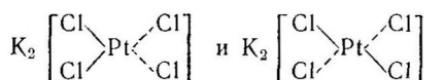
Главной валентностью Вернер считал силы, измеряемые в единицах сродства к атому водорода. Они аналогичны тем, которые проявляются при образовании простых соединений первого порядка.

За счет сил побочной валентности происходит сочетание молекул соединений первого порядка в соединения высшего порядка.

Так, в любом из изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ к центральному атому платины (II) присоединено две хлорогруппы силами главной валентности и две молекулы аммиака за счет побочной валентности. Координационное число двухвалентной платины равно четырем.

Побочная валентность насыщается во внутренней сфере. Главная же валентность может насыщаться и во внешней. Если комплекс содержит однородные группы в составе внутренней сферы, присоединенные за счет сил того и другого типов, валентности, то их свойства оказываются вполне идентичными. Так, в соединении $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ две хлорогруппы присоединены за счет главной и две — за счет побочной валентности.

Если бы положение о равноценности главной и побочной валентности не оправдывалось, то хлороплатинит калия существовал бы в виде двух изомерных форм *:



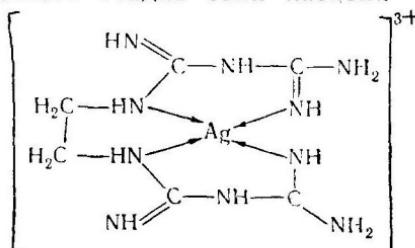
В действительности известно только одно вещество состава K_2PtCl_4 .

Косвенным доказательством равноценности главной и побочной валентности служит следующее обстоятельство. Если элемент образует устойчивые связи за счет главной валентности, то он образует их и за счет побочной. Так, ионы меди или ртути, легко образующие прочные сульфиды CuS или HgS , склонны к образованию комплексных соединений с веществами, содержащими серу.

Равноценность групп, присоединенных к центральному атому силами главной и побочной валентности, доказана рентгенографически и путем изучения комплексных соединений методом меченых атомов. Проявление побочной валентности, как правило,

* Часто главная валентность обозначается чертой, а побочная точками.

способствует упрочнению связей, образованных за счет главной валентности. При этом может происходить стабилизация высшего, низшего или какого-либо промежуточного состояния окисления. Чаще имеет место упрочнение высшего валентного состояния центрального иона. Например, для серебра в трехвалентном состоянии характерно образование соединений. Однако охлажденный водный раствор сульфата серебра и этилендибигуанидина взаимодействует с пероксисульфатом калия с образованием красного кристаллического осадка катиона



Соль достаточно устойчива при комнатной температуре и может быть перекристаллизована из разбавленной азотной кислоты.

Прочность связей, осуществленных за счет побочной валентности, зависит от характера связей, образованных силами главной (см. правило Бильца относительно термической устойчивости комплексных соединений).

Между величинами координационного числа, главной и побочной валентности существует прямая и непосредственная связь.

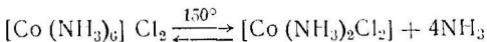
Во-первых, нельзя говорить о координационном числе элемента вообще. Если элемент проявляет различную валентность, то, как правило, каждому валентному состоянию соответствует определенное координационное число, причем чем выше валентность, тем его координационное число больше.

Так, двухвалентная платина проявляет координационное число, равное 4, тогда как четырехвалентная — 6. Для Au (III) характерно координационное число 4, а для Ir (IV) — 6. Однако из этого правила существует довольно много исключений: Fe (II) и Fe (III) характеризуются одинаковым координационным числом 6, так же как Ir (III) и Ir (IV) в своих соединениях шестикоординационны.

Во-вторых, известны элементы, проявляющие только переменную или только постоянную валентность; аналогичным образом, существуют ионы, обладающие как переменным, так и постоянным координационным числом. К ионам с постоянным координационным числом относятся Pt (II), Pt (IV), Co (III), с переменным — Cu (II), Cd (II), Co (II) и др.

Если элемент в одном и том же валентном состоянии имеет различные координационные числа, то величина каждого из них

будет зависеть от природы координируемых групп (например, в соединении с этилендиамином $[\text{Cu}(\text{En}_2)\text{SO}_4$ координационное число Cu (II) равно шести, тогда как в аммиачном комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ оно равно четырем); природы внешнесферного аниона; сравнение соединений $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ (координационное число Cu (II) 4) и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Nf}$ (координационное число Cu (II) 6) показывает, что увеличение размера внешнесферного аниона в общем способствует повышению координационного числа центрального иона; от температуры. Обычно повышение температуры приводит к проявлению ионом более низкого координационного числа. Координационное число Co (II) в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — шесть, тогда как в тетраэдрической модификации $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — четыре. При нагревании гексаммина кобальта выше 150° происходит образование диаммина



Насыщение координационного числа оказывается на устойчивости валентного состояния элемента. Часто координация ионом металла различных аддендов способствует увеличению устойчивости высшего валентного состояния. Например, Co (III) в своих простых соединениях неустойчив, тогда как многочисленные комплексные соединения трехвалентного кобальта обладают высокой степенью устойчивости.

Как правило, координационное число больше валентности центрального иона. Так, в многочисленных производных четырехвалентной платины (уже рассмотренные выше $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$), трехвалентного кобальта ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, трех- и четырехвалентного иридия ($\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$) координационное число центрального иона равно шести. Если к центральному иону присоединены многовалентные радикалы, то координационное число может оказаться меньше величины валентности. Это реализуется в многочисленных солях кислородных кислот (сульфатах, сульфидах, хлоратах, перхлоратах и т. п.). Так, в ионе SO_4^{2-} около S (VI) координируется четыре иона O^{2-} , т. е. координационное число шестивалентной серы равно 4.

Наконец возможен случай, когда координационное число равно валентности. Это наблюдается у многочисленных соединений углерода.

Как правило, в роли центральных ионов выступают ионы многозарядных металлов: Pt (IV), Pt (II), Co (III), Ni (II), Al (III) и т. д. Однако в ионе аммония NH_4^+ гидроксония H_3O^+ и некоторых аналогичных им роль центрального атома выполняет неметалл (азот или кислород).

С помощью координационного числа можно охарактеризовать строение кристаллической решетки вещества. Эти, так на-

зываемые кристаллографические координационные числа надо отличать от аналитических координационных чисел, полученных на основании данных химического анализа вещества.

Например, хлористый натрий в твердом состоянии построен таким образом, что каждый из ионов Na^+ и Cl^- окружен шестью ионами противоположного знака, т. е. кристаллографическое координационное число ионов Na^+ и Cl^- равно 6, тогда как аналитическое — 1.

Понятие о координационном числе может быть приложено к растворам. С этой точки зрения первичные продукты диссоциации солей на ионы представляют собой комплексные соединения.

Наиболее хорошо известны комплексы с координационными числами 4 и 5, реже встречаются с координационными числами 2 и 3. Данные относительно соединений с координационными числами 5 и 7 требуют дальнейшей проверки. Координационные числа 8 и выше встречаются крайне редко у элементов первых пяти периодов системы Менделеева.

Оценивая значимость положения Вернера относительно способа присоединения группы за счет главной и побочной валентностей необходимо отметить, что Вернер один из первых различил понятия *валентности* и *связи*.

Валентность по Вернеру есть просто числовое соотношение между элементами, образующими соединение, тогда как физический смысл вкладывается в понятие *химическое средство*, действие которого в пространстве, обладающем сферической симметрией, равномерно. Проявление химического средства между элементами Вернер видел в том, что они образуют связи. Например, в соединениях $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ валентность платины различна, тогда как характер связей $\text{Pt} - \text{Cl}$ или $\text{Pt} - \text{NH}_3$ в первом приближении одинаков. При переходе от $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (последнее соединение образуется из соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ при действии аммиака) валентные соотношения не меняются, тогда как характер связи претерпел кардинальное изменение.

Молекула аммиака, одновалентный кислотный остаток и некоторые другие группы, непосредственно связанные с центральным ионом одной связью, занимают одно координационное место. Но возможен случай, когда координированная группа связана с центральным ионом посредством двух или нескольких атомов; такие группы занимают около центрального иона два или большее число координационных мест и называются *би-*, *три-* и *полидентатными* (иначе двух-, трех- или поликоординационными). К таким группам относятся этилендиамин $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (занимает два координационных места за счет двух атомов азота), оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (связь осуществляется посредством двух атомов кислорода), триаминопропан $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (трехкоординационный адденд) и многие другие.

Координационные соединения, содержащие в своем составе полидентантные адденды, присоединенные к центральному иону посредством нескольких связей, образованных различными атомами полидентатного заместителя, называются *циклическими соединениями**. Систематика циклических соединений основана на свойствах циклообразующих аддендов. Относительно их свойств и устойчивости см. стр. 79. В качестве полидентантных аддендов могут выступать следующие группы:

1) нейтральные молекулы (этилендиамин, пропилендиамин), присоединяющиеся только за счет сил побочной валентности;

2) кислотные остатки многоосновных кислот (например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-}), где связи образуются только за счет сил главной валентности;

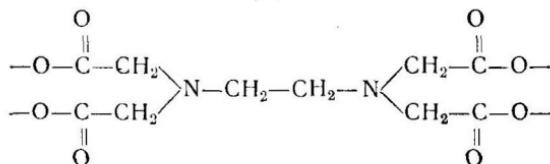
3) группы, присоединяющиеся одновременно за счет сил и главной и побочной валентности. К таким группам относятся, например, анионы аминокислот (например, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$),



диоксимы ($\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R}$) и другие группы. Соединения типа неэлектролитов, образованные взаимодействием иона металла-комплексообразователя с органическими веществами, содержащими группу, водород которой может быть замещен на металл, и группу, способную сочетаться с данным ионом силами побочной валентности, называются внутрикомплексными. О свойствах внутрикомплексных соединений см. стр. 89.

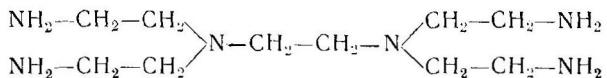
Примером четырехдентатного адденда может служить β' , β'' , β''' -триамино-триэтиламин $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3$, образующий комплексы: $[\text{CuN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$, $[\text{PtN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$, $[\text{NiN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$.

Полидентатным аддендом является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)



* В иностранной литературе паряду с термином *циклические соединения* приняты термины *клешневидные* или *хелатные* соединения, получившие некоторое распространение и в отечественной литературе. Авторам настоящей книги кажется, что термин циклические соединения более правилен, так как более полно и понятно отражает строение этих соединений. Название хелатные целесообразно оставить за тем классом комплексов, которые содержат в своем составе полидентантные адденды, присоединенные одновременно за счет сил главной и побочной валентности. Паряду с этими группами во внутренней сфере хелатных соединений могут содержаться адденды первых двух групп. Клешневидные комплексы — неэлектролиты называются внутрикомплексными соединениями.

и тетра-(2-аминоэтил)-этилендиамин



Эти заместители в зависимости от условий могут выступать в качестве пента- и гексадентатных аддендов. Так, с Co (II) остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты образует соединение, в котором только пять координационных мест заняты этилендиаминтетраацетатогруппой, $[\text{Co}(\text{ЭДТА})\text{Br}]^{3-}$, а шестое — бромогруппой.

В соединениях трехвалентного кобальта этилендиаминтетрауксусная кислота может занимать как пять (являясь пентадентатной), так и шесть координационных мест. Так, в результате окисления $\text{M}_3[\text{Co}(\text{ЭДТА})\text{Br}]$ образуется $[\text{Co}(\text{ЭДТА})\text{Br}]\text{M}_2$, а $\text{M}[\text{Co}(\text{ЭДТА})]$ получается по реакции



Промежуточные продукты этой реакции выделить не удалось.

§ 3. ЭЛЕМЕНТЫ СТЕРЕОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Предлагая формулы пространственного строения комплексов, Вернер исходил из полной химической, а следовательно, и гео-

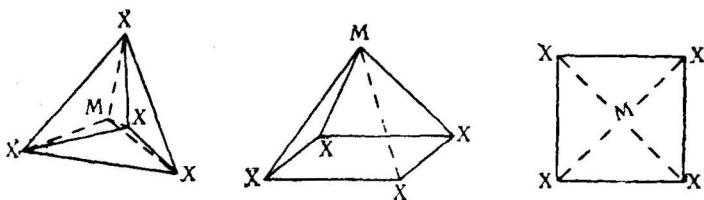


Рис. 1. Пространственная интерпретация координационного числа четыре

метрической равноценности всех внутрисферных групп в соединениях типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и т. д.

В соединениях с координационным числом 4 такая равноценность четырех групп может быть реализована в трех геометрических формах: тетраэдре, пирамиде, квадрате.

Далее Вернер определил число изомеров, которое можно предсказать исходя из каждой модели. В частности, для комплекса типа $[\text{MX}_4]^{n+}$ все три модели указывают на отсутствие изомерных форм (см. рис. 7). Соединение состава $[\text{MX}_3\text{Y}]^{n+}$ также должно существовать только в одной форме согласно любой из моделей рис. 1. Допуская, что комплекс $[\text{MX}_2\text{Y}_2]^{n+}$ имеет плоское или

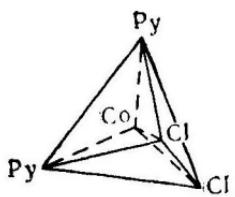


Рис. 2. Пространственное изображение строения молекулы $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Co}$

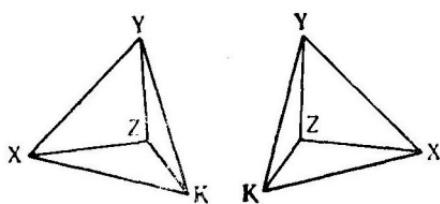


Рис. 3. Оптические изомеры комплекса $[\text{MXYZK}]^{n+}$ тетраэдрического строения

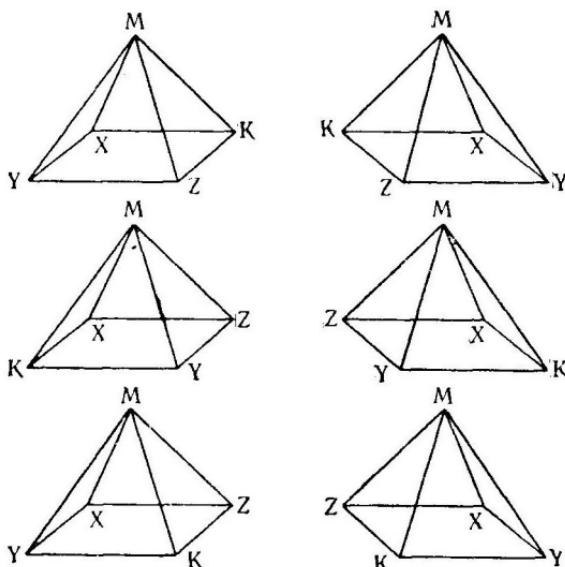


Рис. 4. Геометрическая и оптическая изомерия комплекса $[\text{MXYZK}]^{n+}$ при условии его пирамидального строения

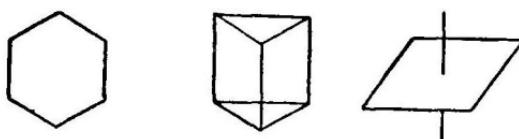


Рис. 5. Пространственная интерпретация координационного числа шесть

пирамидальное строение, следует ожидать существования двух геометрически изомерных форм. Если же принять для него тетраэдрическое строение, то такая модель отвечает только одному соединению (рис. 2). Если же рассматривать соединение с четырьмя различными заместителями $[MXYZK]^{n+}$, то тетраэдрическое строение предполагает наличие для него двух оптически активных форм (рис. 3); пирамидальное требует наличия трех пар оптических антиподов (рис. 4), соединение же, построенное по плоскому типу, не является оптически активным *.

Таким образом, на основании исследования геометрической и оптической изомерии соединений удалось показать, что соединения двухвалентной платины построены по типу плоского квадрата.

Аналогичным образом для соединений $[MX_6]^{n+}$ или $[MX_5Y]^{n+}$ на основании любой из моделей рис. 5 можно утверждать, что они существуют лишь в одной форме.

Количество изомеров для $[\text{M}\ddot{\text{X}}_4\text{Y}_2]^{n+}$ различно в зависимости от предполагаемого строения комплекса.

Если принять, что $[MX_4Y_2]^{n+}$ построен по типу бензольного кольца, то для него можно ожидать наличия трех изомеров (рис. 6). Такое же количество изомеров можно предсказать для призматической модели этого комплекса (рис. 7). Наконец, октаэдрическая модель дает основания считать, что комплекс $[MX_4Y_2]^{n+}$ может существовать в виде двух изомерных форм (рис. 8).

В действительности оправдалось третье предположение, выдвиннутое на основании рассмотрения октаэдрической модели, т. е. для соединения $[MX_4Y_2]^{n+}$ известны два геометрических изомера. Изучение оптической и геометрической изомерии комплексных соединений кобальта и платины с координационным числом шесть подтвердило их октаэдрическое строение.

Если в состав комплекса входят полидентатные адденды, то они занимают не одну, а несколько вершин тетраэдра, октаэдра или квадрата. Например, в уже упомянутом соединении $[\text{PtN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$ четыре атома азота, по-видимому, располагаются в вершинах тетраэдра (рис. 9).

Рентгеноструктурные исследования многих комплексных соединений подтвердили правильность сделанного Вернером предположения о строении комплексных соединений.

§ 4. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были разработаны Вернером. При построении названия комплексного соединения, содержащего комплексный катион, внача-

* Об оптической активности комплексных соединений см. гл. II.

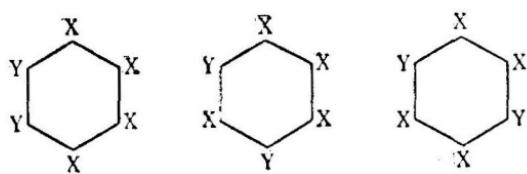


Рис. 6. Геометрическая изомерия комплекса $[MX_4Y_2]^{n+}$, построенного по типу бензольного кольца

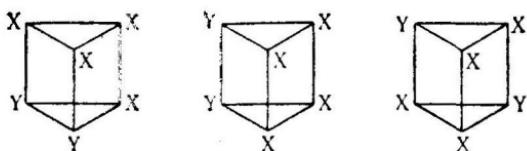


Рис. 7. Геометрическая изомерия комплекса $[MX_4Y_2]^{n+}$ при условии его призматического строения

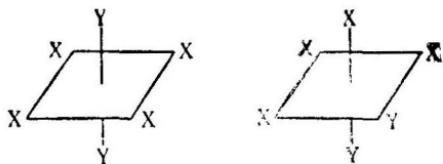


Рис. 8. Геометрическая изомерия комплекса $[MX_4Y_2]^{n+}$ при условии его октаэдрического строения

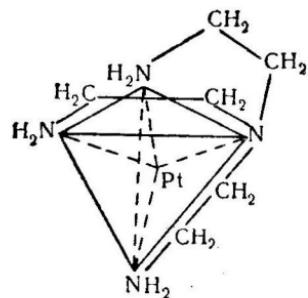


Рис. 9. Строение комплекса $PtN(CH_2CH_2NH_2)_3^{2+}$

ле перечисляются в алфавитном порядке находящиеся во внутренней сфере кислотные остатки, причем к их названию прибавляют букву *о*. Затем в том же порядке следуют названия нейтральных молекул. Если однотипных молекул или кислотных остатков несколько, то на их количество указывает греческое числительное ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д. Большинство соединений, входящих во внутреннюю сферу, сохраняет свое обычное название. Исключения составляют аммиак и вода. Координированный NH_3 называют *аммин*, а H_2O — *аква*.

Затем называют центральный атом. Если валентность центрального атома равна I, то после его названия ставят окончание *а*; если валентность равна II, то — *о*; III — *и*; IV — *е*; V — *ан*; VI — *он*; VII — *ин* и, наконец, если валентность центрального атома равна VIII, то окончание *ен*. Только после этого указывают названия внешнесферных ионов. Так, соединение, содержащее комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, называется *гексаминкобальтихлорид*.

Название комплексного аниона строится на тех же принципах, только между окончанием, показывающим валентность центрального атома, и названием внешнесферных групп ставится окончание *ат*. Например, соединение $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ называется *гексанитрокобальтиат калия*, а $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ — *трихлороаминплатоат калия*.

Если же речь идет о названии неэлектролита, то в этом случае нет необходимости указывать на валентное состояние центрального иона. Поэтому $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ называется *тетрахлородиаминплатина*.

В настоящее время довольно широко используется номенклатура, принятая Международным союзом по чистой и прикладной химии с дополнениями Фернелиуса. Основные принципы этой номенклатуры сводятся к следующему. Сначала называется комплексный катион, а затем анион (в русской транскрипции, если анион комплексный, то он называется сначала).

Названия всех отрицательных групп оканчиваются на *о*, тогда как аддэнды, представляющие собой нейтральные молекулы, никакого характерного окончания не имеют.

Количество координированных однотипных групп обозначается греческим числительным: моно-, ди-, три-, тетра- и т. д. Если координированы сложные органические молекулы, то на их количество указывают приставки бис-, трис-, тетракис- и т. д. (в отечественной литературе и в этом случае употребительны приставки: ди-, три-, тетра- и т. д.).

Сначала указываются все кислотные остатки, потом нейтральные молекулы, затем положительные координированные группы и лишь после этого — центральный ион.

Валентность центрального иона обозначается римской цифрой в скобках после названия металла (если речь идет о ком-

плексных катионах или комплексах типа неэлектролитов) или после суффикса *at* (если соединение содержит комплексный анион). Если металл нульвалентен, то это обозначается арабской цифрой 0.

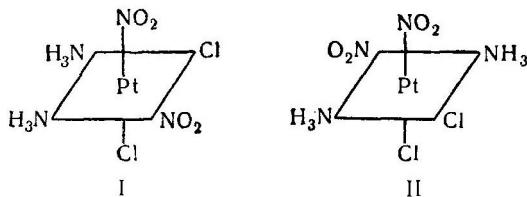
Аддэнды одного типа (т. е. все положительные, все отрицательные или все нейтральные) в названии следуют в алфавитном порядке.

Если одна и та же группа связана с двумя атомами металла (*мостиковая группа*), то ее называют после всех других групп и перед ее названием ставится греческая буква μ .

Геометрические изомеры обозначаются с приставкой *цис-* или *транс-*.

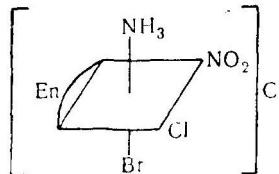
Номенклатура Вернера дает представление о составе комплексного соединения, но не отражает его строения. Необходимо, чтобы различия в строении комплексных соединений вели к различиям в их названиях.

Дополнения к номенклатуре комплексных соединений предложены И. И. Черняевым. Они сводятся к следующему. Для обозначения конфигурации октаэдрических или плоско построенного комплекса называются группы, находящиеся в концах каждой из координат. Например, два геометрических изомера



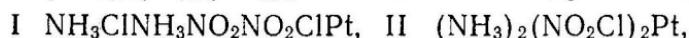
называются: I — амминхлороамминнитронитрохлорплатина, а II — диамминитрохлоронитрохлорплатина.

Если в состав соединения входит симметричный полидентатный адденд, то сначала называют его, а затем заместители, находящиеся к нему в *транс*-положении, и, наконец, остальные заместители. Соединение



называется этилендиаминнитрохлороамминбромоплатина (IV) хлорид. Условившись начинать названия с левого конца координаты, можно подчеркнуть разницу в строении оптических изомеров.

Эта номенклатура дает возможность писать громоздкие октаэдрические формулы гораздо более компактным образом, так же как это предложено для обозначения названия комплекса. Например, упомянутые выше два геометрических изомера $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_2$ записываются следующим образом:



а соединение с симметричным полидентатным аддендом — $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{BrPtCl}$.

Кроме только что упомянутых названий, в литературе остались отдельные общепринятые исторически сложившиеся названия; некоторые из них приводятся в табл. 3.

В настоящей книге мы будем пользоваться номенклатурой, принятой Международным союзом по чистой и прикладной химии.

Таблица 3

Названия некоторых комплексных соединений

Названия	Формулы
Виолеосоли Кроцеосоли Лютеосоли	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \text{X}$ <i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{X}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_3$
Меланохлорид	Смесь нескольких солей, основной составной частью которой является $\left[(\text{NH}_3)_3\text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \right] \text{Cl}_3$
Празеосоли Пурпуреосоли Розеосоли Флавосоли Вторая соль Косса Зеленая соль Магнуса Красная соль Вольфрама	<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \text{X}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{X}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \text{X}_3$ <i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{X}$ $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Красная соль Руссена Первая соль Косса Розовая соль Магнуса Соль Вокелена Соль Гиббса Соль Гро	$\text{M}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2 [\text{PtCl}_4]$ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ <i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
Соль Дюррана	$\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

Название	Формулы
Соль Жерара	<i>транс</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
Соль Клеве	<i>цикло</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] Na ₆ [Pt(SO ₄) ₄]
Соль Литтона	C ₄ N ₃ H ₆ [Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]
Соль Морланда	<i>цикло</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] NH ₄ [Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]
Соль Пейроне	K ₃ [Co(NO ₂) ₆] K[PtCl ₃ C ₂ H ₄]
Соль Рейнеке	<i>транс</i> -К[Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]
Соль Фишера	Смесь, содержащая главным образом
Соль Цейзе	$\left[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{SO}_4)_2$
Сульфат Вортмана	
Сульфат Рокура	[Cr(H ₂ O) ₅ Cl] SO ₄
Триамин Клеве	[Pt(NH ₃) ₃ Cl] Cl
Хлорид второго основания Рейзе	<i>транс</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] [Pt(NH ₃) ₆] Cl ₄
Хлорид Дрекселя	[Pt(NH ₃) ₄] Cl ₂
Хлорид первого основания Рейзе	

ГЛАВА II

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерией называется способность веществ давать два или большее число соединений одинакового состава, но отличающихся по свойствам. Это явление, широко известное в химии неравновесных комплексных соединений, обусловлено различным расположением аддендов вокруг центрального иона, т. е. строением внутренней сферы. Ясно, что основным условием для проявления изомерии является прочность комплексов, их неравновесный характер, обусловленный в значительной мере ковалентностью координационных связей.

Соотношения между составом вещества и числом изомеров могут быть очень сложными, даже если в состав молекулы входит только один ион металла с координированными вокруг него группами. Тем более они усложняются, если комплекс содержит несколько координационных сфер.

ИЗОМЕРИЯ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ОДНУ КООРДИНАЦИОННУЮ СФЕРУ

§ 1. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Как уже было сказано, комплексные соединения могут иметь плоское, тетраэдрическое (координационное число 4) или октаэдрическое строение (координационное число 6).

При симметричном (тетраэдрическом) расположении четырех заместителей вокруг центрального иона изомерия возможна, если все четыре заместителя различны. Этот особый тип изомерии будет рассмотрен отдельно.

Геометрическая изомерия (в простейшем случае *цис*-, *транс*-изомерия) проявляется лишь у плоских или октаэдрических комплексов. Плоская конфигурация (координационное число 4) доказана для двух- и трехвалентного золота, двухвалентных никеля*, палладия и платины.

* В настоящее время рентгеноструктурные исследования М. А. Порай-Кошица с сотрудниками показали, что некоторые комплексы никеля (II), например тетрамини, имеют октаэдрическое строение.

Таблица 4

Зависимость количества изомеров от состава внутренней сферы комплекса (рассматриваются только соединения, содержащие адденды с координационной емкостью 1)

Тип комплекса	Предсказанное количество геометрических изомеров	Примеры исследованных соединений	Строение выделенных геометрических изомеров	Число изомеров
<i>Комплексы плоского строения (координационное число центрального иона -- четыре)</i>				
<i>Адденды одного типа</i>				
$[MX_4]^{n\pm}$	1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ Cl_4PtK_2	1
<i>Адденды двух типов</i>				
43 $[MX_3Y]^{n\pm}$	1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$	$(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{Cl}\text{PtCl}$ $\text{NH}_3\text{Cl}\text{Cl}_2\text{PtK}$	1
$[MX_2Y_2]^{n\pm}$	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	2
<i>Адденды трех типов</i>				
$[MX_2YZ]^{n\pm}$	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ $[\text{PtHxNO}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{CIPt}$ $\text{NH}_3\text{CINH}_3\text{NO}_2\text{Pt}$ $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{HxPtCl}$ $\text{HxNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{PtCl}$	2
<i>Адденды четырех типов</i>				
$[MXYZK]^{n\pm}$	3	$[\text{PtPyNH}_3\text{ClBr}]$ $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{CINH}_3\text{Py}]$	$\left. \begin{array}{l} \text{PyNH}_3\text{ClBrPt} \\ \text{PyCINH}_3\text{BrPt} \\ \text{PyBrNH}_3\text{CIPt} \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{PyNH}_3\text{CIPtNO}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CINH}_3\text{PyPtNO}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{PyCIPtNO}_3 \end{array} \right\}$	3

Тип комплекса	Предсказанное количество геометрических изомеров	Примеры исследованных соединений	Строение выделенных геометрических изомеров	Число изомеров
<i>Комплексы октаэдрического строения (координационное число центрального иона — шесть)</i>				
<i>Адденды одного типа</i>				
$[MX_6]^{n\pm}$	1	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ $K_2[PtCl_6]$	$(NH_3)_5PtCl_4$ Cl_6PtK_2	1
<i>Адденды двух типов</i>				
$[MX_5Y]^{n\pm}$	1	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ $K[Pt(NH_3)Cl_5]$	$(NH_3)_4NH_3ClPtCl_3$ $Cl_4NH_3ClPtCl$	1
$\frac{1}{2}[MX_4Y_2]^{n\pm}$	2	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	$(NH_3)_4Cl_2PtCl_2$ $(NH_3)_2(NH_3Cl)_2PtCl_2$ $(NH_3)_2Cl_4Pt$ $(NH_3Cl)_2Cl_2Pt$	2
$[MX_3Y_3]^{n\pm}$	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	$(NH_3)_2NH_3ClCl_2PtCl$ $(NH_3Cl)_3PtCl$	2
<i>Адденды трех типов</i>				
$[MX_4YZ]^{n\pm}$	2	$[Pt(NH_3)_4NO_2Cl]Cl_2$	$(NH_3)_4NO_2ClPtCl_2$ $(NH_3)_2NH_3NO_2NH_3ClPtCl_2$	2
$[MX_3Y_2Z]^{n\pm}$	3	$[Pt(NH_3)_2Cl_3OH]$	$(NH_3)_2Cl_2ClOHPt$ $(NH_3Cl)_2ClOHPt$ $NH_3CINH_3OHCl_2Pt$	3
$[MX_2Y_2Z_2]^{n\pm}$	5	$Pt(NH_3)_2(OH)_2Cl_2$	$(NH_3)_2Cl_2(OH)_2Pt$ $(NH_3)_2(ClOH)_2Pt$ $(NH_3Cl)_2(OH)_2Pt$ $(NH_3OH)_2Cl_2Pt$ $NH_3CINH_3OHClOHPt$	5

Более распространены комплексы октаэдрического типа (координационное число 6).

К ним относятся многочисленные производные четырехвалентных платины, иридия, палладия, трехвалентных кобальта, родия, иридия и т. п.

Комплексы, построенные по типу плоскости или октаэдра, содержащие во внутренней сфере заместители только одного рода, не образуют геометрических изомеров, так как все четыре или шесть мест около центрального атома практически идентичны; замена одного из четырех или шести заместителей на какой-нибудь инородный не ведет к появлению изомерии (табл. 4).

Дальнейшее замещение групп X в соединениях $[MX_3Y]^{n+}$ и $[MX_5Y]^{n+}$ приводит к веществам состава $[MX_2Y_2]^{n+}$ и $[MX_4Y_2]^{n+}$, каждое из которых существует в двух геометрически изомерных формах.

Чем сложнее состав вещества, тем большее количество геометрических изомеров может быть получено. Например, для соединений состава $[MX_3YZK]^{n+}$ и $[MX_2Y_2ZK]^{n+}$ на основе теории Вернера можно предсказать существование четырех геометрических изомеров.

Однако комплексы этого типа мало изучены и известны лишь их отдельные представители, например $[NH_3PyNH_3NO_2NH_3ClPt]Cl_2$ или $(NH_3NO_2)_2BrClPt$. То же можно сказать относительно соединений типа $[MX_2YZKH]^{n+}$ или $[MXYZKHQ]^{n+}$. А. Д. Гельман совместно с Л. Н. Эссен были выделены некоторые из изомеров состава $PtNH_3PyNO_2ClBrI$, строение которых представлено на стр. 11.

Таким образом, необходимым условием для существования геометрических изомеров является наличие во внутренней сфере комплекса заместителей разного типа. Такие соединения известны для элементов восьмой группы, хрома, меди и некоторых других элементов.

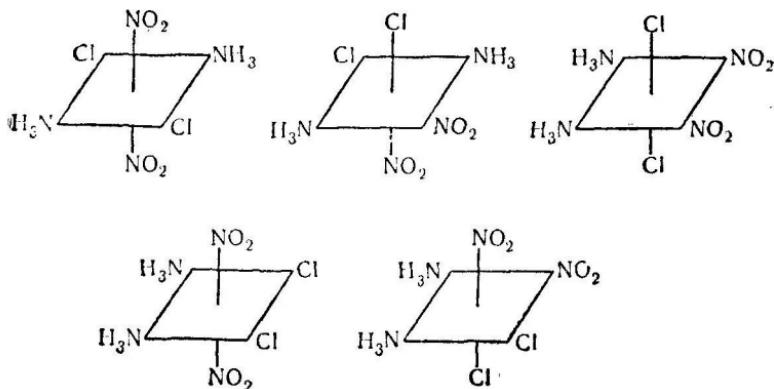
Геометрические изомеры могут довольно сильно отличаться по своей устойчивости. Иногда это проявляется в преимущественной стабильности только одного из изомеров. В этих случаях нельзя отрицать возможности существования предсказанных изомеров, так как их устойчивость во многом зависит от условий эксперимента.

К настоящему времени с достоверностью известны изомеры комплексных соединений следующих элементов: Pt(II); Pt(IV); Pd(II); Co(III); Ir(III); Rh(III); Cr(III).

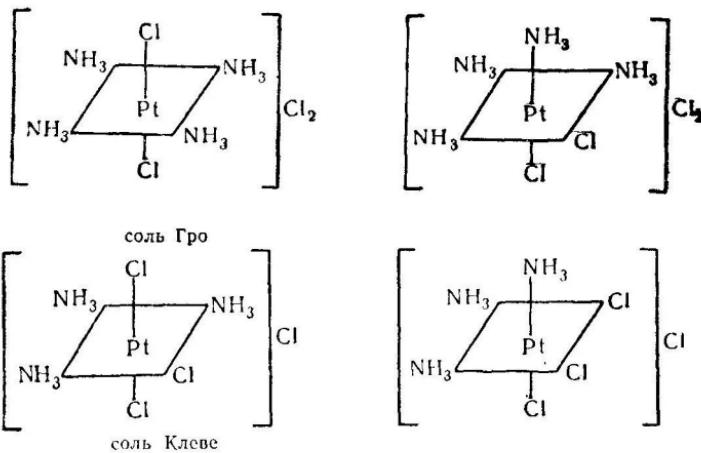
Изомерия характерна для соединений всех трех типов — комплексных катионов, комплексных анионов, соединений — неэлектролитов.

Геометрическая изомерия соединений катионного типа и соединений — неэлектролитов изучена довольно хорошо.

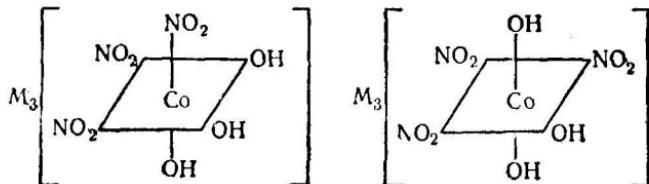
И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской было выделено пять теоретически возможных изомеров состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$:



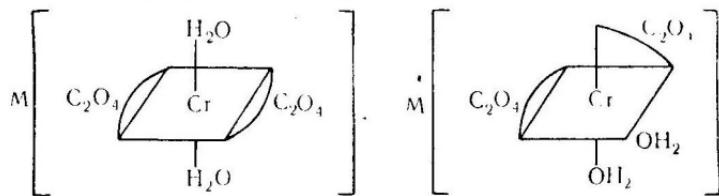
И. И. Черняевым с сотрудниками были впервые получены гравевые изомеры соединений типа триаминов и тетраминов:



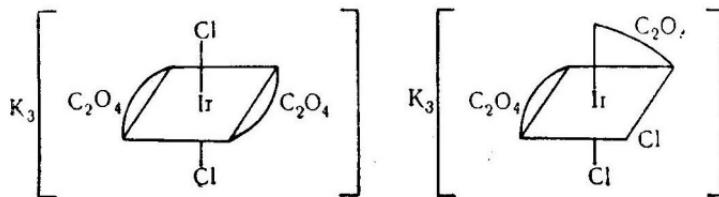
Геометрическая изомерия ацидокомплексов была открыта в 1909 г. К. Гофманом и К. Бюхнером, получившими при действии углекислого гуанидина на гексанитрокобальтиат-(III) натрия два вещества одного и того же состава, но разного строения:



Вернер показал, что при действии щавелевой кислоты на бихромат калия образуется два ряда солей:

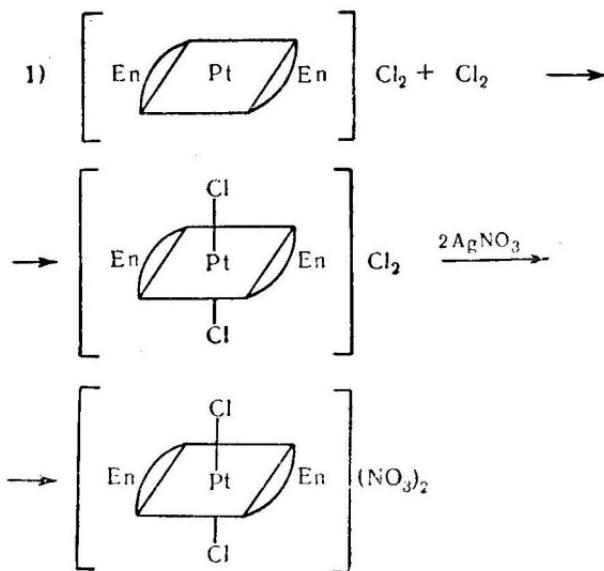


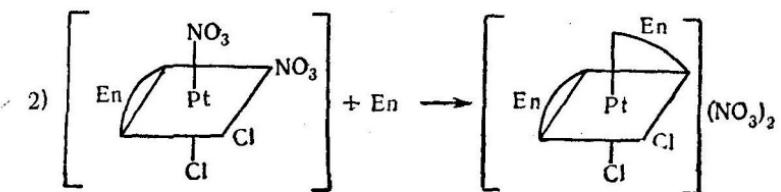
Делепин при действии $K_2C_2O_4$ на K_3IrCl_6 выделил два изомерных соединения:



Многочисленные изомеры ацидосоединений Pt(II) и Pt(IV) были изучены А. А. Гринбергом и А. В. Бабаевой с сотрудниками.

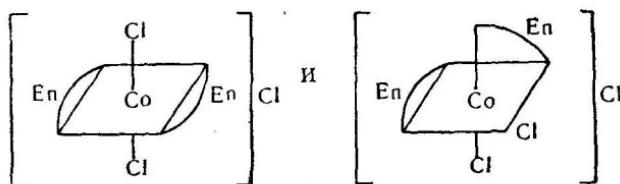
Методы получения каждого из изомеров различны, хотя иногда в результате изомеризации получается смесь двух изомеров. Известно, что соединения платины (IV) характеризуются высокой степенью ковалентности связей. Поэтому изомеры двух- или четырехвалентной платины, например $En_2Cl_2Pt(NO_3)_2$ и $(EnCl)_2Pt(NO_3)_2$, получаются совершенно различными путями:



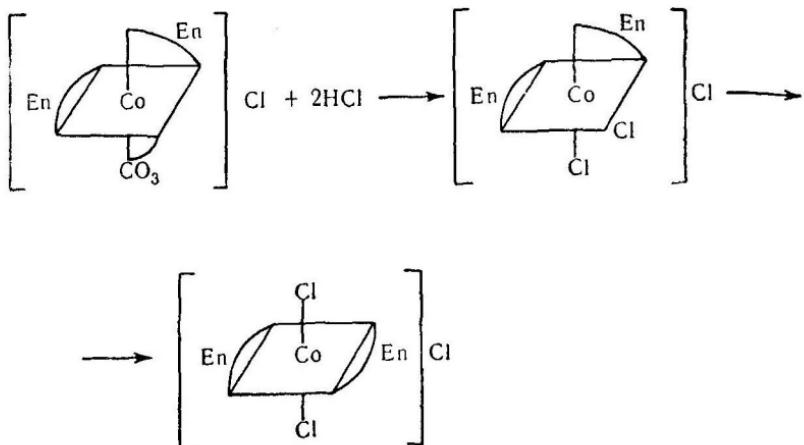


Если в соединении связи носят более ионный характер, то структура теряет в значительной степени свою стабильность и один из изомеров обладает более высокой устойчивостью, чем другой. Поэтому вследствие сравнительно легко наступающего явления изомеризации вместо ожидаемого одного изомера образуется смесь двух или нескольких геометрически изомерных веществ.

В соединениях Co(III) связь центральный ион — адденд имеет менее ковалентный характер, чем в только что рассмотренных соединениях платины. Поэтому для $[CoEn_2Cl_2]NO_3$ хотя и можно теоретически предвидеть существование двух изомеров:



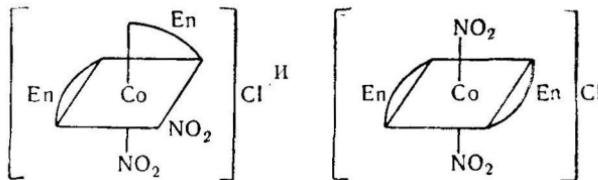
но один из них, а именно *цис*-соль, менее устойчив и достаточно легко переходит в *транс*-форму. Так при взаимодействии En_2CO_3CoCl с HCl в первый момент образуется *цис*-диэтилендиаминихлорокобальт (III) хлорид, который, изомеризуясь, переходит в *транс*-изомер



Химические свойства геометрических изомеров

Реагенты	Продукты реакций с изомерами		
	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$
AgNO ₃	AgCl + $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOHPt}$	AgCl; гидроксосоединение не выделено	Не реагирует
NaNO ₂	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{CINO}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{CINO}_2\text{Pt}$	Не реагирует
NH ₃	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}$	Не реагирует
KI	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{I}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{I}_2\text{Pt}$	—
En	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
H ₂ C ₂ O ₄	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$

Нитрогруппа образует более ковалентные связи с Co (III), поэтому нитросоединения



обладают более высокой устойчивостью по сравнению с аналогичными хлоросоединениями.

Геометрические изомеры существенно отличаются по химическим свойствам.

В табл. 5 приводятся свойства пяти веществ состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$; из них два: $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ при действии нитрата серебра образуют осадок хлористого серебра, а с аммиаком — соответствующие амидосоединения; изомер $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ чрезвычайно инертен и в указанные реакции не вступает.

Аналогичная разница наблюдается в свойствах *цис*- и *транс*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ (см. стр. 100).

В зависимости от строения изменяются физико-химические свойства веществ (табл. 6).

Таблица 6

Различия в физико-химических свойствах изомеров

Пары изомеров	Показатели преломления		Плотность d_4^{25}	Растворимость, %	Молекулярная электропроводность ($\mu, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) в 0,01 M растворах
	N_g	N_p			
I $(\text{NO}_2\text{Br})_2\text{Br}_2\text{PtK}_2$	1,960	1,799	3,901	2,58	219
	1,968	1,809	3,904	2,92	231
II $(\text{NO}_2\text{Br})_3\text{PtK}_2$	1,916	1,816	3,617	3,86	261,8
	1,906	1,811	3,661	4,65	265,5

Установлено, что растворимость *цис*-изомеров, как правило, больше растворимости *транс*-формы. Растворимость $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$ составляет около 10%, тогда как растворимость $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ — 0,1%. Однако иногда наблюдаются обратные соотношения.

Устойчивость к нагреванию также в существенной степени определяется строением геометрических изомеров.

Спектры поглощения геометрических изомеров отличаются положением полос поглощения.

Наконец, геометрические изомеры характеризуются различными величинами дипольных моментов, pH, молекулярной электропроводности растворов и т. п.

Подробнее относительно различий в физико-химических свойствах изомеров см. гл. «Физико-химические свойства комплексных соединений».

§ 2. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Понятие об оптической изомерии комплексов. Некоторые комплексные соединения способны существовать в виде двух изомеров, один из которых по своей конфигурации является зеркальным изображением другого, причем эти две формы не могут быть совмещены в трехмерном пространстве. Такие изомеры называются *оптическими* (зеркальными).

Оптические изомеры обладают одинаковыми физико-химическими свойствами в тех случаях, когда речь идет о свойствах неасимметрической природы. Например, молекулярная электропроводность, кислотно-основные, магнитные свойства не зависят от конфигурации оптического изомера. Физико-химические свойства асимметрического характера у зеркальных изомеров могут оказаться существенно различными. Например, оптические изомеры обладают одинаковой по величине, но противоположной по знаку вращательной способностью плоскости поляризации светового луча, различными скоростями взаимодействия оптических изомеров с молекулами оптически активного заместителя. Примеры оптически активных веществ приводятся в табл. 7.

Таблица 7

Типы оптических изомеров комплексных соединений

Тип соединения*	Примеры изученных соединений
$[M(AA)_3]X_n$	$[MEn_3]X_n$, где $M = \text{Co(III)}$, Cr(III) , Rh(III) , Ir(III) , Pt(IV)
$cis-[M(AA)_2ab]X_n$	$K_n[M(C_2O_4)_3]$, где $M = \text{Co(III)}$, Cr(III) , Rh(III) , Ir(III) , Pt(IV)
$cis-[M(AA)_2ab]X_n$	$[CoEn_2C_6O_4]X$; $[CoEn_2CO_3]X$ $[CoEn_2Cl_2]X$; $[CoEn_2(NO_2)_2]X$; $[CrEn_2Cl_2]X$ $[IrEn_2(NO_2)_2]X$; $[CoPn_2(NO_2)_2]X$; $[CoEn_2(NH_3)_2]X$; $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$; $K_3[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]$ $[CoEn_2ClBr]X$; $[CoEn_2ClOH]X$; $[CoEn_2ClNCS]X$; $[CoEn_2ClNO_2]X$; $[CoEn_2BrNCS]X$; $[CoEn_2BrNO_2]X$; $[CoEn_2NO_2NCS]X$; $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$; $[CoEn_2NH_3Br]X_2$;

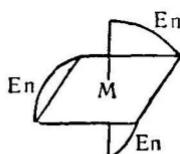
* АА, ВВ — адденты с координационной емкостью два;
 а, в, с — адденты с координационной емкостью единица.

Тип соединения*	Примеры изученных соединений
<i>цис</i> -[M (AA) (BB) _{a₂}] X _n <i>цис</i> -[M (AA) a ₂ b ₂] X _n <i>цис</i> -[M (AA) a ₂ b _c] X _n	[CoEn ₂ NH ₃ NO ₂] X ₂ ; [CoEn ₂ H ₂ OCl] X ₂ ; [CoEn ₂ H ₂ ONO ₂] X ₂ ; [CoEn ₂ H ₂ OONH] X ₂ ; [CoEn ₂ NH ₃ H ₂ O] X ₃ ; M[Ru(C ₂ O ₄) ₂ Pt ₂ NO] [CoEnPt(NO ₂) ₂] X [EnNH ₃ CINH ₃ ClCo] X; M[C ₂ O ₄ NH ₃ NO ₂ NH ₃ NO ₂ CO] EnNH ₃ NO ₂ BrNO ₂ PtCl

Основной предпосылкой для проявления оптической изомерии у вещества служит отсутствие в молекуле центра или плоскостей симметрии. Это возможно в следующих случаях:

1. Молекула в целом асимметрична в результате координирования разнородных оптически неактивных монодентатных аддендов. Это мало изученный случай. Величины углов вращения иногда лежат в пределах ошибок опыта, что может быть вызвано малой величиной углов вращения или сравнительно высокой скоростью изомеризации вещества. Примером такого типа соединений служат комплексы с шестью различными заместителями, оптическая активность которых, к сожалению, пока не исследовалась.

2. Если вещество содержит оптически недеятельные, обладающие элементами симметрии аддэнды, с координационной емкостью два и выше, то такие обладающие только осевой симметрией соединения также могут проявлять оптическую активность. Например, координирование трех молекул этилендиамина приводит к образованию оптически активных комплексов гексаминотипа:



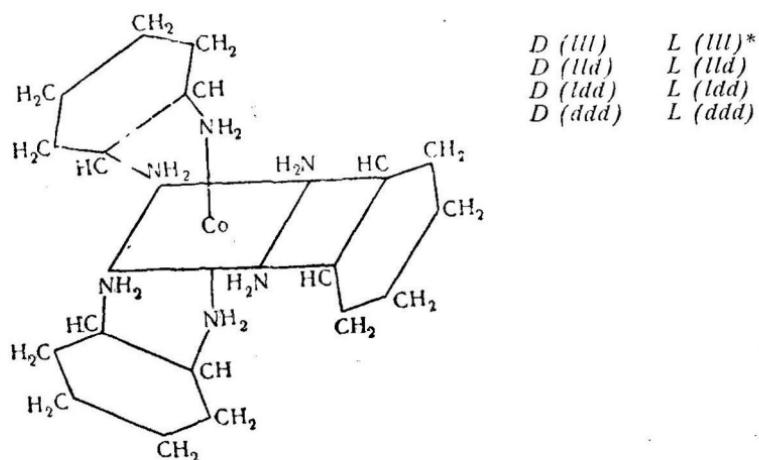
, где M—Pt(IV), Co(III), Ir(III), Cr(III)

Оптические изомеры, содержащие один или два цикла, менее устойчивы и легче подвергаются рацемизации. Это наиболее изученный тип оптически деятельностиных веществ.

3. Если оптически активные адденды обладают осевой симметрией, совпадающей с элементами симметрии комплекса, то симметрия комплекса снижаться не будет.

Например, молекула 1, 2-диаминоцикlopентана характеризуется осью симметрии второго порядка. В результате координирования трех молекул 1, 2-диаминоцикlopентана образуется комплекс три (диаминоцикlopентан) кобальт (III) ион, причем

единственная ось симметрии второго порядка каждой из трех молекул 1, 2-диаминоцикlopентана совпадает с тремя осями второго порядка комплекса. Поэтому этот комплекс обладает оптической активностью в силу причин, аналогичных действующим в три-(этилендиамин) кобальт (III) ионе. Однако вследствие оптической активности диаминоцикlopентана число возможных изомеров состава $[Co\{C_5H_8(NH_2)_2\}_3]X_3$ больше, чем у $[CoEn_3]X_3$. Так, вместо двух веществ, аналогичных *d*- и *l*-изомерам $[CoEn_3]X_3$ известны комплексы, оптическая деятельность которых возникает за счет координации *d* или *l* форм 1, 2-диаминоцикlopентана. Таким образом можно предсказать существование восьми изомеров три-(диаминоцикlopентан) кобальт (III) иона



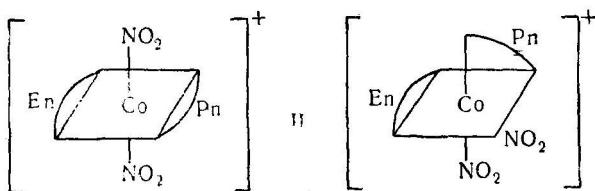
Кроме того, возможно образование четырех полных и двадцати четырех частичных рацематов. Реально устойчивыми оказываются не все, а только некоторые изомеры, например *D*(*ddd*) и *L*(*III*) 1, 2-диаминоцикlopентановые комплексы.

4. В результате процесса координации оптически активных аддендов, не обладающих элементами симметрии, симметрия комплекса в целом понижается, а следовательно, увеличиваются возможности для проявления оптической активности. Это имеет место у исследованного Вернером $[CoEnPn\ (NO_2)_2]X$ (где $Pn = NH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - CH_3$), для которого доказано

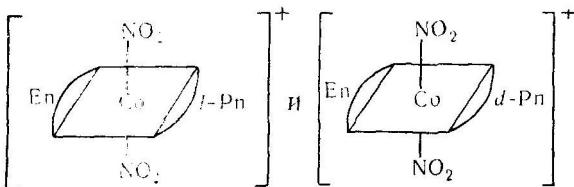
существование следующих оптических деятельностиных веществ.

* Символы *l* и *d* обозначают знак вращательной способности оптически активной молекулы адденда. Буквами *D* и *L* обозначают знак вращательной способности изомера, который обладает оптической активностью, вызванной причинами, связанными с центральным атомом.

Известно два геометрических изомера

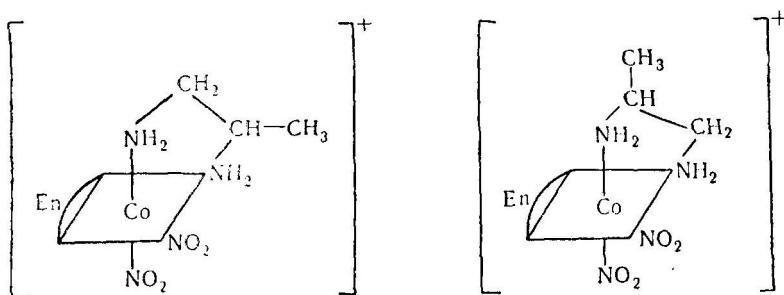


из которых *транс*-изомер должен существовать в двух оптически активных по пропилендиамину формах:



цис-Изомер будет активен по кобальту также вследствие оптической активности пропилендиамина.

Наконец, молекула пропилендиамина может быть по-разному ориентирована по отношению к другим заместителям. Это обусловлено неравноценностью двух NH₂-групп, одна из которых связана только с CH₂-группой, а другая — с CH₃ — CH₂-группой. Последнее обстоятельство не оказывается на количестве оптически деятельных форм *транс*-конфигурации, но приведет к удвоению числа оптических изомеров *цис*-строения.



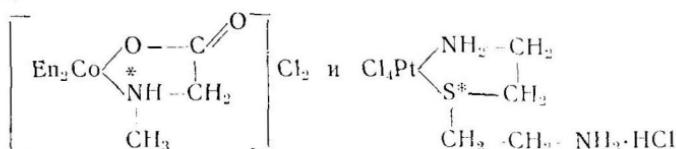
Соединение, изученное Вернером, явилось единственным случаем, где удалось проследить влияние на изомерию положения метильной группы.

Исследование [CoPn₃]Cl₃, [CoPn₂(NO₂)₂]Cl показало, что каждое из веществ существует в двух формах:

D-[Co (d-Pn)₃] Cl₃, L-[Co (l-Pn)₃] Cl₃, D-[Co (d-Pn)₂(NO₂)₂] Cl и L-[Co (l-Pn)₂(NO₂)₂] Cl.

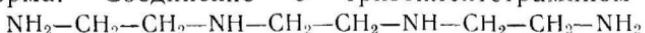
5. Исследован случай, когда исходная молекула аддента не обладает оптической активностью, но в результате координации один из атомов молекулы заместителя становится асимметричным.

Так, соединения



проявляют оптическую активность за счет асимметрии аддента, возникшей в результате координации. Первое из них существует в виде четырех, а второе — в виде двух оптически активных форм.

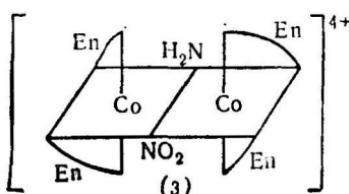
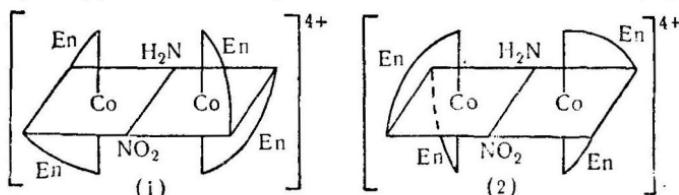
6. В составе комплекса могут находиться поликоординационные адденты. Такие комплексы также проявляют оптическую активность, однако часто вследствие причин стерического характера более устойчивой по сравнению с остальными оказывается оптически недеягельная *транс*-форма. Например, из трех возможных изомеров комплексов с триаминопропаном $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ выделена только симметричная *транс*-форма. Соединение с триэтилентетрамином (trien)



$[\text{Co trien Cl}_2]\text{Cl}$ было получено в оптически деятельных формах.

Оптическая активность многоядерных соединений. Оптическая активность многоядерных соединений была впервые изучена Вернером, исследовавшим оптическую активность

$\left[\text{En}_2\text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{Co En}_2 \right] \text{Br}_4$. Выделены два оптически деятельных вещества (1 и 2), неактивный рацемат и неактивная мезо-форма (3).



Другое многоядерное соединение
 $\left[\text{Co} \left\{ \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right\}_3 \right] \text{X}_6$,

в котором роль двухкоординационной группы играет остаток
 $(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{cases} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{cases}$, также было разделено Вернером на оптические изомеры. Антиподы неустойчивы и быстро подвергаются рацемизации.

Факторы, определяющие величину вращения. Эффект Коттона. Для сравнения оптической активности комплексов вводятся понятия *удельная вращательная способность* $[\alpha]$ и *молекулярная вращательная способность* $[M]$; расчет этих величин производится по формулам:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l \cdot c}, \quad [M] = \frac{M}{100} [\alpha],$$

где α — наблюдаемый угол вращения плоскости поляризации; l — толщина слоя в дециметрах; c — концентрация в граммах на 100 мл раствора; M — молекулярный вес.

Для получения сравнимых результатов изучают или кривые вращательной дисперсии, или измеряют величины $[M]$ и $[\alpha]$ для E , D , C или F линий спектра.

Вращательная способность почти не зависит от природы внешнесферных заместителей:

d -[EnNH ₃ NO ₂ CINO ₂ Pt] Cl	$[M]_D = + 40,52^\circ$
d -[EnNH ₃ NO ₃ CINO ₂ Pt] NO ₃	$[M]_D = + 34,80^\circ$
l -[EnNH ₃ NO ₂ CINO ₂ Pt] Cl	$[M]_D = - 33,30^\circ$
l -[EnNH ₃ NO ₂ CINO ₂ Pt] NO ₃	$[M]_D = - 24,75^\circ$

Величина вращения оптически активных комплексов определяется рядом факторов:

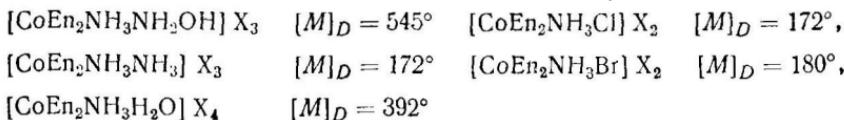
1) природой центрального атома. Например, комплексные триоксалаты трехвалентных металлов характеризуются существенно различной величиной вращения:

$(\text{NH}_4)_3 [\text{Al} (\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$[M]_D = 80^\circ$
$\text{K}_3 [\text{Fe} (\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$[M]_D = 874^\circ$
$\text{K}_3 [\text{Co} (\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$[M]_D = 10\,000^\circ$

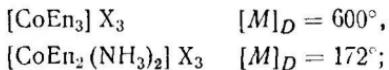
Столь выраженная зависимость величины вращения от природы комплексообразователя обусловлена тем, что общий ход кривой вращательной дисперсии связан с окраской вещества (см. стр. 57), которая сильно меняется при переходе от комплексов одного металла к другому.

Как правило, чем выше степень ионогенности связи металла — адденд, тем легче протекает рацемизация соединения, что не может не сказываться на измеряемой величине угла вращения;

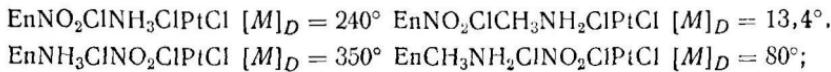
2) природой координируемых групп:
а) координация однодентатных групп



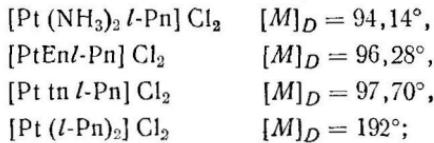
б) координация циклообразующих группировок:



3) взаимным расположением групп во внутренней сфере (геометрической изомерией):



4) количеством присутствующих в комплексе оптически активных молекул донора:



5) длиной волны поляризованного света. Знак и величина вращения комплексных соединений обычно монотонно увеличиваются при переходе от красной к ультрафиолетовой части спектра. Кривая зависимости величины вращения от длины волны, называемая *кривой нормальной вращательной дисперсии*, имеет гиперболический вид, т. е. величина угла вращения изменяется приблизительно обратно пропорционально квадрату длины волны (закон Био) (рис. 10).

Для характеристики изменения удельного вращения часто используют величину $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$, представляющую собой отношение углов вращения при освещении светом с длиной волны, соответствующей *F* и *C* линий спектра, называемую *коэффициен-*

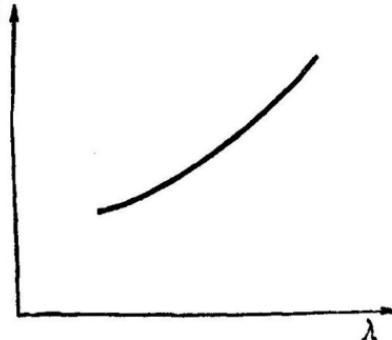


Рис. 10. Кривая нормальной вращательной дисперсии

том дисперсии. Для веществ, показывающих нормальную вращательную дисперсию $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$, изменяется от 1,8 до 2,0.

В ряде случаев вещества характеризуются аномальной дисперсией, которая заключается в следующем (рис. 11). В области, где исследуемое вещество обнаруживает поглощение, по мере

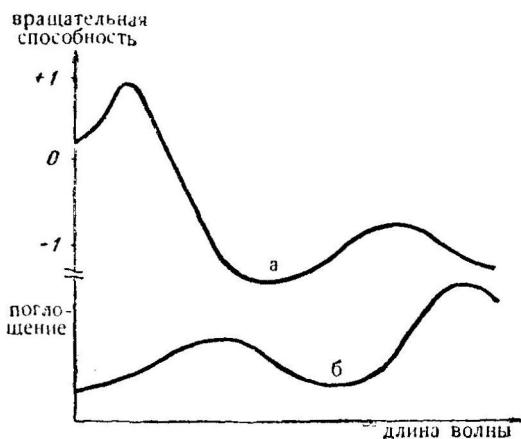


Рис. 11. Кривая аномальной вращательной дисперсии $l\text{-K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (кривая а) и спектр поглощения рацемата $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (кривая б)

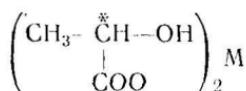
уменьшения длины волны положительное вращение увеличивается более быстро, чем это требуется по закону Био, затем принимает максимальное значение, после чего уменьшается, меняет свой знак, достигает максимума в области отрицательных величин вращения и далее уменьшается по абсолютной величине.

Аномалия в изменении угла вращения в зависимости от длины волны сопровождается изменением в характере поляризации светового луча (*циркулярный дихроизм*). Из линейно поляризованного луч становятся по выходе из раствора оптически активного вещества эллиптически поляризованным, причем эллиптичность δ проходит через максимум в области полосы поглощения. Это явление называется *эффектом Коттона* (рис. 12).

Рис. 12. Положительный эффект Коттона

Если α сначала увеличивается с уменьшением λ , то кривая зависи-

мости δ от λ имеет максимум в области, где наблюдается поглощение и аномальная дисперсия, т. е. эффект Коттона считается положительным. В противном случае эффект Коттона отрицателен. Комплексы, оптически активные за счет координации оптически деятельного заместителя, проявляют эффект Коттона в области длин волн, где наблюдается полоса поглощения, только в том случае, если асимметрический атом является членом цикла, образуемого центральным ионом и аддендом за счет главных валентностей (правило Лифшица). Например, комплексные лактаты меди (II), никеля (II), кобальта (II)



содержат асимметрический атом углерода в составе пятичленного цикла и проявляют оптическую активность за счет координации оптически деятельного кислотного остатка, присоединенного к центральному иону за счет главной валентности. Эти соединения характеризуются аномальной дисперсией и обнаруживают эффект Коттона в видимой области.

С другой стороны, производные оксиметиленкамфоры не проявляют эффекта Коттона, так как содержат асимметрические атомы углерода за пределами шестичленного цикла, замкнутого на металл.

Если оптически деятельный адденд присоединяется к центральному иону за счет побочных валентностей, то такие вещества могут проявлять, а могут и не проявлять эффекта Коттона в области полосы поглощения за счет центрального атома.

Комpleксы, молекулы которых асимметричны вследствие асимметрии центрального иона, характеризующиеся полосой поглощения в видимой части спектра, как правило, обладают аномальной дисперсией.

Если комплекс оптически активен как за счет асимметрии центрального иона, так и из-за координации оптически активного заместителя, то вещество может показывать аномальную дисперсию, даже если оно не окрашено. Например, $[\text{Co-}l\text{-CptnEn}_2]\text{X}_2$ характеризуется эффектом Коттона, а $[\text{Co-}d\text{-Pn-NH}_3(\text{NO}_2)_3]$ не проявляет его в видимой области.

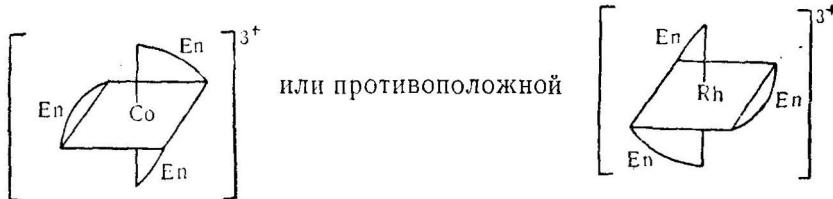
Определение относительной и абсолютной конфигураций оптических изомеров. С полной достоверностью относительно абсолютной конфигурации молекулы можно судить на основании рентгеноструктурного исследования.

Исследование физико-химических свойств, позволяющих отличить один оптический изомер от другого, может также дать некоторые указания на строение соединений. При этом предполагают, что одинаковые по строению оптические изомеры должны характеризоваться аналогичными свойствами.

Таким путем нельзя определить абсолютную конфигурацию вещества, но можно вещества, обладающие одинаковой совокупностью свойств, объединить в одну группу. Предполагают, что они обладают одинаковой пространственной конфигурацией. Обязательным условием для такого рода суждения о строении оптического изомера является совпадение полученных при исследовании различных физико-химических свойств результатов распределения энантиоморфных форм на две группы.

Энантиоморфные формы отличаются между собой по растворимости *диастереоизомеров* (солей оптически деятельных комплексов), содержащих в качестве аниона или катиона оптически активный кислотный остаток (тартрат-ион, бромкамфорсульфонат и т. п.) или положительно заряженный ион (например, катионы на основе стрихнина, бруцина и т. п.).

Вернер высказал предположение, что ионы одинаковой конфигурации образуют с одной и той же активной формой кислоты либо менее, либо более легко растворимые соединения. Иными словами, все менее растворимые диастереоизомеры, образованные исследуемыми комплексами с одной и той же формой оптически активного (обычно органического) катиона или аниона содержат комплексные ионы одинаковой конфигурации. Например, этим методом было показано, что $d\text{-}[\text{CoEn}_3]^{3+}$, $d\text{-}[\text{CrEn}_3]^{3+}$ и $I\text{-}[\text{RhEn}_3]^{3+}$ образуют малорастворимые бромкамфорсульфонаты и тартраты, а следовательно, обладают одинаковыми конфигурациями



Метод растворимости не имеет теоретического обоснования.

Было высказано предположение, что комплексы с одинаковой конфигурацией имеют аналогичный ход кривой вращательной дисперсии. Матье показал это для перечисленных триэтилендиаминовых комплексов (рис. 13).

Такие же соотношения наблюдаются в ряду соединений $I\text{-}[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{X}$, $I\text{-}[\text{CoEn}_2\text{ClSCN}]\text{X}$, $d\text{-}[\text{CoEn}_2\text{NCSNO}_2]\text{X}$ (рис. 14).

Для суждения о конфигурации молекулы можно использовать метод активных рацематов Делепина. Возможности этого метода ограничены, так как исследованию подлежат только изоморфные соединения и кристаллы веществ должны образовывать гемиэдрические грани.

О конфигурации оптического изомера можно судить на основании изучения адсорбции на оптически активном кварце. Из двух изомеров, обладающих разными скоростями адсорб-

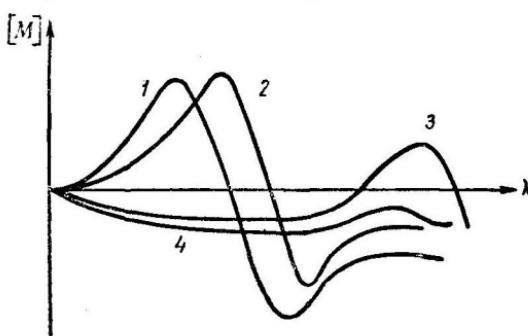


Рис. 13. Кривые вращательной дисперсии:
1—d-[CoEn₃]Br₃; 2—d-[CoEn₃]I₃; 3—l-[RhEn₃]I₃
4—l-[IrEn₃]Br₃

ции, на оптически активном кварце одинаковыми конфигурациями обладают изомеры с близкими скоростями.

Генетические соотношения не всегда дают возможность правильно судить о конфигурации вещества, даже если в резуль-

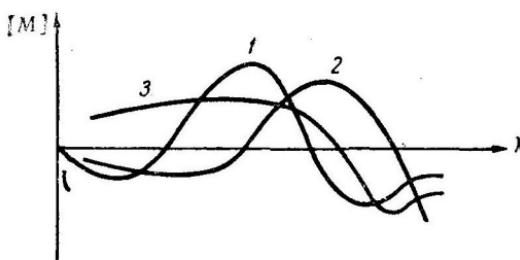


Рис. 14. Кривые вращательной дисперсии:
1—I-[CoEn₂Cl₂]⁺; 2—I-[CoEn₂Cl NCS]⁺;
3—d-[CoEn₂NO₂NCS]⁺
Комплексы обладают одинаковой конфигурацией

тате реакции оптическая активность сохраняется. Известна довольно большая группа соединений, конфигурация которых при реакциях не изменяется, несмотря на перемену знака вращения. Таким примером могут служить [CoEn₂Cl₂]⁺ и [CoEn₂Cl SCN]⁺ (табл. 8).

Исследование растворимости диастереоизомеров показывает отсутствие изменения конфигурации при этих реакциях. В некоторых случаях реакции антиподов сопровождаются изменением конфигурации. Это явление называется *вальденовским обращением* и его не следует путать с изменением знака вращения при

Таблица 8

Примеры соединений, не изменяющих свою конфигурацию при химических реакциях

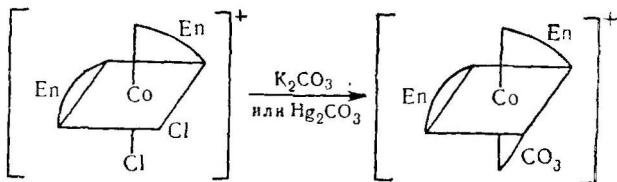
Исходное вещество	Знак вращения исходного вещества	Реагент	Продукт взаимодействия	Знак вращения продукта взаимодействия
$[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]^+$	—	K_2CO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$[\text{CoEn}_2\text{CO}_3]^+$ $[\text{CoEn}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$	—
$[\text{CoEn}_2\text{Cl NCS}]^+$	—	NH_3 NaNO_2	$[\text{CoEn}_2\text{NH}_3 \text{NCS}]^{2+}$ $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2 \text{NCS}]^{2+}$	+

химических реакциях, которое, как было только что указано, может и не сопровождаться изменением конфигурации.

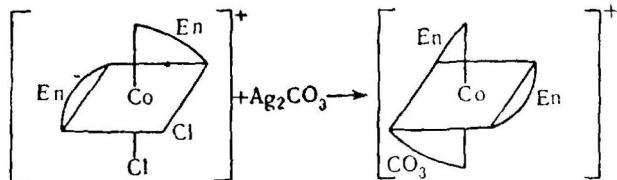
Наличие вальденовского обращения обусловлено целым рядом факторов.

1. Природа вещества, вступающего в реакцию с оптическим изомером комплекса, влияет на конфигурацию образующегося вещества.

Например, взаимодействие $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с карбонатом калия или углекислой ртутью (II) не сопровождается изменением конфигурации:



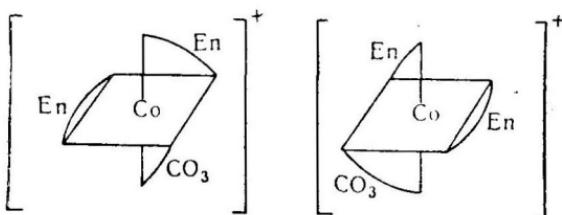
Если же в реакцию вводить избыток карбоната серебра, то образуется оптический изомер карбонатдиэтилендиаминокобальто (III) хлорида с конфигурацией, противоположной конфигурации исходного вещества:



Знаки вращения исходного и полученного в результате реакции веществ одинаковы.

2. Величина вращения и его знак зависят от соотношения количеств исходных веществ, приведенных в реакциях (табл. 9).

Например, при взаимодействии $[CoEn_2Cl_2]^+$ с Ag_2CO_3 или K_2CO_3 в зависимости от соотношения количеств исходных веществ изменяется знак и величина вращения продукта реакции. Это объясняется тем, что получающийся по реакции $[CoEn_2CO_3]^+$ может существовать в двух формах:



Соотношение количеств этих изомеров в продукте реакции оказывается переменным и определяется природой реагентов и взятыми их пропорциями.

Таблица 9

Влияние природы реагентов и их количеств на конфигурацию и знак вращения продуктов реакции

Формулы реагентов	Соотношение молей	$[\alpha]_{D''}^{\circ}$ продуктов реакции
Ag_2CO_3 и $[CoEn_2Cl_2]^+$	0,75	+362
	1,12	+288
	1,50	-102
	3,00	-160
	4,50	-180
K_2CO_3 и $[CoEn_2Cl_2]^+$	1,00	+240
	1,50	+140
	3,00	+110
	5,00	+ 80

3. Большое влияние на вальденовское обращение оказывает температура. Ее действие иллюстрируется данными, приведенными в табл. 10 и 11, из которых видно, что повышение температуры способствует вальденовскому обращению, приводящему к рацемизации соединения.

4. Влияние природы растворителя на скорость вальденовского обращения проявляется достаточно сильно. Это связано с образованием и устойчивостью сольвокомплексов, которые получаются в результате растворения вступающего или образующегося по реакции комплекса.

Разделение оптических изомеров. Асимметрический синтез. Частичный асимметрический синтез. Рассмотрим методы выделения отдельных оптических изомеров. Известно несколько случаев, когда удается провести синтез оптически активных комп-

Таблица 10

Влияние температуры на конфигурацию $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]^+$, образующегося в процессе взаимодействия дихлордиэтилендиаминкобальт (III) хлорида с аммиаком

Условия реакции	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Величина и знак вращения образующегося $[\text{CoEn}_2(\text{NH}_3)_2]^3+$, $^{\circ}$
Жидкий аммиак	—77	—32
Жидкий аммиак	—33	—22
Газообразный аммиак	+80	+43
Раствор аммиака в метиловом спирте	+25	+31
Раствор аммиака в этиловом спирте	+25	+29

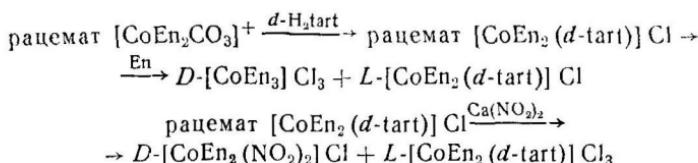
Таблица 11

Влияние температуры на вальденовское обращение $[\text{COEn}_2\text{Cl}_2]^+ + \text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow [\text{CoEn}_2\text{CO}_3]^+ + 2\text{AgCl}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$[\alpha]_D$ продуктов реакции, $^{\circ}$
0	—10
15	—100
25	—106
50	—78
75	—28
90	0

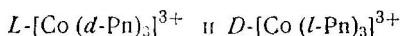
лексов. Асимметрическим синтезом (понятие, введенное Фишером и Марквальдом) называется получение из симметрично построенных молекул оптически активных веществ без использования оптически активного реагента (или с его использованием в качестве промежуточных веществ) и без применения какого-либо метода расщепления.

Например, при взаимодействии рацемата $[\text{CoEn}_2\text{CO}_3]\text{Cl}$ с *d*-винной кислотой образуется рацемат $[\text{CoEn}_2(d\text{-tart})]\text{Cl}$. Из двух оптических изомеров этого вещества один *D*- $[\text{CoEn}_2(d\text{-tart})]\text{Cl}$ оказывается более реакционноспособным и при действии этилендиамина или нитрита кальция образует *D*- $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ или *D*- $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$. Левовращающий *L*- $[\text{CoEn}_2(d\text{-tart})]\text{Cl}$ устойчив к действию перечисленных реагентов:

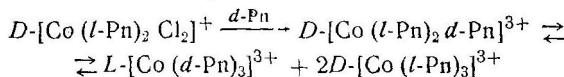


L-[CoEn₂(d-tart)]Cl₃ не взаимодействует с этилендиамином даже спустя двенадцать часов. При нагревании до 150° *D*-[CoEn₂(d-tart)]Cl₃ переходит в левовращающий по кобальту изомер *L*-[CoEn₂(d-tart)]Cl₃.

Часто оптически активные адденты, вступая во внутреннюю сферу комплекса, способствуют образованию комплексов только одной определенной конфигурации. Это явление называется *частичным асимметрическим синтезом* в отличие от *полного, или абсолютного, асимметрического синтеза*, при котором продукт реакции не должен содержать оптически активного заместителя. Например, из всех теоретически возможных форм [CoPn₃]³⁺ устойчивыми оказываются два оптически активных по кобальту и по пропилендиамину (Pn) комплекса:



Поэтому взаимодействие [Co(*l*-Pn)₂Cl₂]⁺, известного также только в двух формах *D*-[Co(*l*-Pn)₂Cl₂]⁺ и *L*-[Co(*d*-Pn)₂Cl₂]⁺, с *d*-Pn протекает по схеме



Аналогичным образом три-(*d*-аланин) кобальт (III), три-(*d*-аланин) хром (III) существуют в *D*(ddd) и *L*(ddd) формах. Для оптически деятельности органических соединений, в меньшей мере для оптически активных комплексов наблюдается следующее явление. Оптически активные молекулы оказывают на близлежащие молекулы влияние, проявляющееся в том, что эти последние также становятся асимметричными. Например, вращение α -бром-*d*-камфор π сульфоната цинка сильно увеличивается в присутствии *o*-фенантролина и α , α' -дипиридила. Природа такого рода влияния, названного *асимметричной индукцией*, не всегда ясна. По-видимому, здесь имеет место образование некоторых промежуточных соединений.

В подавляющем большинстве случаев обычные реакции приводят к получению оптически недеятельных рацематов и для получения отдельных изомеров необходимо использовать методы расщепления. Для расщепления рацематов наиболее целесообразно использовать свойства, которые отличают один изомер от другого.

Метод самопроизвольной кристаллизации. Оптически деятелиные изомеры образуют рацемическую смесь или рацемический твердый раствор, или рацемическое соединение. В определенных условиях удается из раствора выделить смесь кристаллов каждого из изомеров и только после этого механическим путем отделить один тип кристаллов от другого. Впервые этот метод был применен Пастером для разделения оп-

тических изомеров *l*- и *d*-тартратов натрия-аммония. Этот же метод был применен для расщепления триоксалатокобальтата (III) калия. Кривая растворимости *d*- и *l*-форм $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ изображена на рис. 15, откуда видно, что ниже $13,2^\circ$ устойчивой фазой относительно раствора является рацемат, а выше этой температуры — смесь антиподов, из которой они могут быть выделены механически. Иногда стремятся вызвать предпочтительную кристаллизацию одного из изомеров путем затравки кристаллом изоморфного вещества. Например, при введении в насыщенный раствор рацематов одного из следующих веществ *d*, *l*- $[CoEn_2(NO_2)_2]^+$, *d*, *l*- $[CoEn_2C_2O_4]^+$ или *d*, *l*- $[CrEn_2C_2O_4]^+$

кристалла *d*- $[CoEn_2C_2O_4]^+$ и добавлении спирта или эфира происходит выпадение правовращающего изомера каждого из перечисленных соединений.

Кристаллизация диастереоизомеров. Диастереоизомеры различаются по свойствам, в частности обладают разной растворимостью. Поэтому диастереоизомерные формы могут быть разделены перекристаллизацией. Для расщепления рацематов комплексов, содержащих комплексный

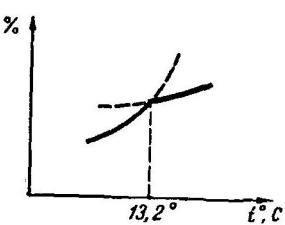


Рис. 15. Растворимость $K_3[Co(C_2O_4)_3]$

ион, применяются катионы оптически активных оснований (стрихнин, хинин, бруцин, цинхонин), а для разделения комплексов катионного типа — соли оптически активных кислот (соли винной кислоты, бромкамфорсульфоновой и т. п.). Неэлектролиты разделить этим методом не удается. Можно целиком перевести рацемат в один из оптических изомеров, если оптически деятельный комплекс более или менее легко подвергается рацемизации. Например, при добавлении стрихнина к рацемату $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ в осадок выпадает левовращающий изомер, тогда как *d*- $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ остается в растворе. Правовращающий изомер легко изомеризуется и из образовавшегося рацемата *l*, *d*- $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ стрихнин выделяет менее растворимый диастереоизомер. Таким путем практически полностью удается перевести *d*, *l*- $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ в *d*-форму. Эта модификация метода называется *методом равновесного расщепления*.

Метод активных рацематов. Пусть вещество А образует два изомера a^+ и a^- , а вещество В — b^+ и b^- , причем по величине вращения А и В отличаются друг от друга. Предположим, что изомеры a^+ и b^- , взятые в эквимолекулярных количествах, образуют активный рацемат, отличающийся от рацемата a^-a^+ наличием оптической деятельности. Если затем к веществу В добавить n молей a^+ , то n молей a^+ и n молей b^- образуют в растворе активный рацемат. Этот рацемат может быть выделен, а $(1-n)V$ и nb^+ останутся в растворе. Исследование раствора

дает возможность судить о знаке и величине вращения вещества b^+ , а изучение вращательной способности активного рацемата — о знаке и величине вращения изомера b^- .

Адсорбция на оптически активном кварце. Оптические изомеры по-разному адсорбируются на оптически активном кварце, что дает основание использовать это свойство для расщепления рацематов комплексов. Этим методом удалось разделить оптически активные изомеры cis -[CoEn(NH₃)₂CO₃]⁺, K[Pt(NO₂)₂CH₃C₂H₅NCH₂COO]. Большое значение имеет этот метод для разделения оптически деятельных форм комплексов-нейтралитов, которые иным путем расщепить не удается.

Другие методы разделения. Для разделения оптически активных веществ, по-видимому, можно использовать различия в скоростях разложения фотохимически чувствительных энантиомеров при облучении светом той длины волны, при которой лежит полоса поглощения подлежащего расщеплению вещества.

Расщепления рацематов можно достигнуть, используя разницу в скоростях реакций антиподов, их различную чувствительность к облучению циркулярно поляризованным светом и другие свойства.

Реакции оптических изомеров. Кроме рассмотренных реакций внутрисферного замещения, протекающих без изменения конфигурации молекулы, вальденовского обращения и асимметрического синтеза, оптические изомеры могут вступать в окислительно-восстановительные реакции и претерпевать амидо-имидопревращения.

Реакции окисления-восстановления. При рассмотрении влияния окисления центрального иона на величину вращения оптически деятельного антипара особенно важными оказываются случаи, когда координационное число комплекса не изменяется при переходе от низшего к высшему состоянию окисления и обратно.

В таких случаях в процессе окислительно-восстановительного взаимодействия рацемизация оптически активного антипара может и не происходить. Это было показано для [Ru(*o*-phen)₃]²⁺. *l*-Форма соединения двухвалентного рутения с *ортоп*-фенатролином отличается довольно большой величиной вращения (-1818°), которое в результате окисления нитратом церия довольно резко падает ($[M]_D = -568$ для *l*-[Ru(*o*-phen)₃]³⁺). Однако после восстановления сульфатом железа (II) величина вращения опять достигает характерной для *l*-[Ru(*o*-phen)₃]²⁺ величины. Аналогичные соотношения наблюдаются для некоторых других соединений.

Амидо-имидопревращения. Для довольно широкого круга соединений платины (IV) констатировано следующее явление (так называемая *амидоинверсия*). При добавлении щелочи

к раствору оптически активного соединения, содержащего во внутренней сфере молекулу амиака или амина (одно- или двухзамещенного), происходит перемена знака вращения, сопровождающаяся появлением или возрастанием эффекта Коттона и повышением абсолютной величины вращения.

Для характеристики амидоинверсии предложено использовать коэффициент амидоинверсии (ρ), представляющий собой отношение удельного вращения амидосоединения к величине удельного вращения амина:

$$\rho = \frac{[\alpha]_{\text{амида}}}{[\alpha]_{\text{амина}}}.$$

Обычно сравнивают соответствующие величины $[\alpha]_{\text{амида}}$, $[\alpha]$ и α амина для D линии спектра. Соответствующие примеры даны в табл. 12, из которой видно, что замена аминогруппы координированной молекулой метиламина не только приводит к уменьшению удельного вращения, но и значительно увеличивает коэффициент амидоинверсии.

Пока амидоинверсия констатирована для соединений четырехвалентной платины, отличающихся значительной прочностью кон-

Таблица 12

Изменение вращательной способности оптических изомеров в результате имидо- или амидореакции

Оптический антипод и соответствующий амид, или имид	$[\alpha]_D^\circ$	$[M]_D^\circ$	$\alpha_E^{\circ}/\alpha_C$	ρ
d-EnNH ₃ NO ₂ BrNO ₂ PtCl	+2,32	+11,12	2,02	
l-EnNH ₂ NO ₂ BrNO ₂ Pt	-6,69	-29,76	2,21	2,26
l-EnNH ₃ NO ₂ BrNO ₂ PtCl	-2,39	-11,50	1,66	
d-EnNH ₂ NO ₂ BrNO ₂ Pt	+7,89	+34,88	2,07	3,03
d-EnNH ₃ NO ₂ CINO ₂ PtCl	+9,31	+40,52	1,97	
l-EnNH ₂ NO ₂ CINO ₂ Pt	-10,33	-41,30	2,00	1,02
l-EnNH ₃ NO ₂ NO ₂ CIPtCl	-7,65	-33,30	1,58	
d-EnNH ₂ NO ₂ NO ₂ CIPt	+9,96	+39,70	2,00	1,30
l-EnCH ₃ NH ₂ NO ₂ CINO ₂ PtCl	-0,02	-20	—**	
d-EnCH ₃ NHNO ₂ CINO ₂ Pt	+0,14	+130	2,1	7
l-EnCH ₃ NH ₂ CINO ₂ CIPtCl	—	-80	3*	
d-EnCH ₃ NHCINO ₂ CIPt	—	+2360	2,18	29,5
d-EnPyNO ₂ CINO ₂ PtCl***	20,11	+102	3,12*	—

* α_E° не может быть определено из-за сильного поглощения света, поэтому вычисляется $\alpha_F^{\circ}/\alpha_C^{\circ}$.

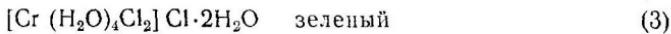
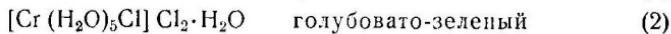
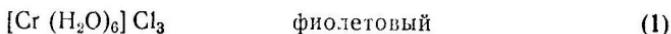
** $\alpha_C^{\circ} = 0$.

*** В щелочной среде не происходит образования амида, поэтому прибавление щелочи не изменяет знака вращений и мало сказывается на его величине.

фигурации. Но, по-видимому, эти положения окажутся справедливыми для всех или большинства тех комплексов, которые дают амидореакцию. Вещества, не показывающие амидореакции, например пиридиносоединения, амидонверсии не проявляют (см. табл. 12).

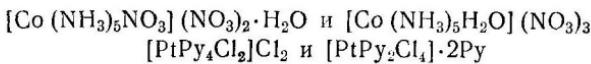
§ 3. СОЛЬВАТНАЯ ИЗОМЕРИЯ *

Сольватная изомерия заключается в различном распределении молекул воды или другого растворителя между внутренней и внешней координационными сферами. Например, эмпирической формуле $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отвечают три сольватных изомера:



Эти представления о строении гидратированных хлоридов хрома (III), впервые высказанные Вернером, в более позднее время оспаривались рядом ученых. Предполагалось, что при разбавлении раствора происходит не внедрение во внутреннюю сферу молекул воды, а полимеризация соединения (1). Однако проделанные исследования пока полностью не исчерпывают наблюдаемыеся при этом явления и поэтому не позволяют сделать окончательный вывод о природе и механизме происходящих реакций.

Другими примерами сольватных изомеров служат комплексы:



О строении сольватных изомеров судят на основании методов получения изомеров и изучения их химических и физико-химических свойств.

§ 4. ИОНИЗАЦИОННАЯ МЕТАМЕРИЯ

Очень близка к сольватной изомерии *ионизационная метамерия*, состоящая в различном распределении ионов между внешней и внутренней сферами. Следствием этого является различный характер диссоциации ионизационных метамеров на ионы. О распределении групп между внешней и внутренней сферами можно судить:

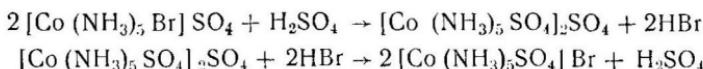
1) на основании методов получения метамера. Например,

* Этот тип изомерии, наблюдающийся у аквасоединений, содержащих кристаллизационную воду, назван Вернером *гидратной изомерией*. В более общем случае целесообразно применение термина *сольватная изомерия*.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ можно выделить следующим путем:



Второе вещество той же эмпирической формулы образуется по реакции:



2) по результатам изучения реакций ионизационных метамеров. Соответствующие данные приводятся в табл. 13;

Таблица 13
Свойства ионизационных метамеров

Состав и строение ионизационного метамера	Цвет ионизационного метамера	Реагенты	
		AgNO_3	BaCl_2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$	Оранжево-желтый	AgCl	Осадка нет
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$	Желто-оранжевый	AgBr	Осадка нет
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$	Темно-фиолетовый	Ag_2SO_4	BaSO_4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$	Красно-фиолетовый	AgBr	Осадка нет

3) по различиям в физико-химических свойствах метамеров. Так, сульфат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ обладает в растворе более высокой величиной молекулярной электропроводности, чем бромид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. Из двух ионизационных метамеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$ первое характеризуется нейтральной реакцией раствора, а второе дает щелочную среду;

4) по результатам изучения ионного обмена.

Иногда из двух или нескольких теоретически возможных ионизационных метамеров оказывается устойчивым только один. Это, например, имеет место в случае соединений $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_3]\text{NO}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_3$, из которых известен только второй метамер.

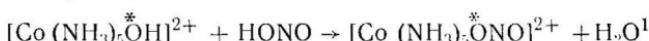
§ 5. СОЛЕВАЯ ИЗОМЕРИЯ

Возможность проявления *солевой изомерии* может быть предсказана для соединений, содержащих кислотные остатки, которые состоят из нескольких атомов и могут присоединяться к центральному иону посредством различных входящих в состав кислотного остатка атомов. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]X_2$ (изоксантиосоль) красного цвета, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]X_2$ (ксантосоль) коричнево-желтого.

Группа ONO связана с $\text{Co}(\text{III})$ через кислород, а группа NO_2 — через азот.

Для доказательства предположения Вернера о различиях в характере связи нитрогруппы в ксанто- и изоксантосолях были проведены многочисленные исследования физико-химических свойств обоих соединений. Оказалось, что они обладают совершенно идентичными рентгенограммами. На основании отсутствия различий в спектрах ксанто- и изоксантосоединений делались выводы относительно их идентичности. Однако вопрос о тождестве их спектров поглощения остается открытым.

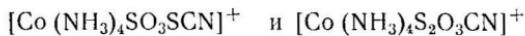
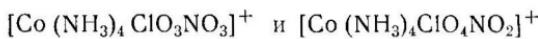
Наиболее убедительное доказательство существования рассматриваемых солевых изомеров было получено Т. Таубе, показавшем, что реакция



протекает без разрыва связи $\text{Co} - \text{O}$. Это подтверждает, что NO_2 -группа присоединена к Co (III) через кислород. Если бы комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ отвечал строению $[(\text{NH}_3)_5-\text{Co}-\text{N}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}]^{2+}$, то такой разрыв связи $\text{Co}-\text{O}$ имел бы место.

§ 6. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЫЕ ТИПЫ ИЗОМЕРИИ

Вещества могут обладать совершенно одинаковым составом, но содержать во внутренней и внешней сфере различные группы. Изомерия этих соединений может быть связана с различным распределением заместителей между внешней и внутренней сферами. Этот тип изомерии иногда называют *суммарной изомерией*. Примеры:



Известны два вещества состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$. Одно из них парамагнитно и окрашено в черный цвет, тогда как другое диамагнитно и обладает красной окраской. Предполагают, что в одном из этих соединений присутствует двухзарядный ион кобальта, а в другом — трехзарядный. Такой тип изомерии называется некоторыми исследователями *электронной изомерией*.

Некоторые виды изомерии связаны с *изомерией аддендов*. Так, в состав внутренней сферы комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cl}_2]$ входят *o*-, *m*- или *n*-аминобензойные кислоты.

Соединения $[(\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)_3\text{Co}]\text{Cl}_3$ и $[(\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)_3)_3\text{Co}]\text{Cl}_3$ содержат два изомерных соединения — пропилендиамин и trimетилендиамин.

¹ O^* — кислород, обогащенный изотопом ^{18}O .

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ НЕСКОЛЬКО КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР

Основные данные по оптической изомерии многоядерных соединений рассматривались в предыдущем разделе настоящей главы. Наличие в многоядерных соединениях нескольких координационных сфер проявляется не только в увеличении количества изомеров, но и приводит к созданию специфических условий, когда появляются новые, не наблюдавшиеся для одноядерных соединений, типы изомерии. К ним относится, например, *изомерия положения*.

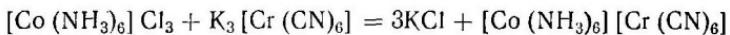
Кроме таких изомеров, в этом разделе рассматриваются вещества, в состав которых входит несколько одноядерных комплексных ионов (*поликоординационные соединения*). Присутствие в комплексе нескольких координационных сфер также действует в направлении появления новых типов изомерии (например, координационной полимерии и др.).

§ 1. КООРДИНАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

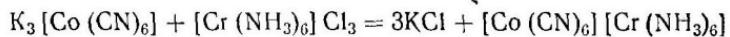
Координационная изомерия характерна для веществ, содержащих в своем составе несколько комплексных ионов, и заключается в различном распределении аддендов в составе внутренних координационных сфер этих ионов.

Координационные изомеры отличаются методами получения. Например, два координационных изомера состава $\text{CoCr}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6$ получаются следующими способами:

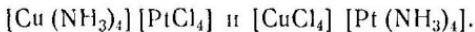
1) при взаимодействии раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ с $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ образуется гексаминкобальто (III)-гексацианохромат (III)



2) в результате реакции между $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ получается второй изомер



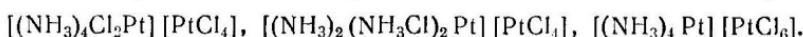
Оба вещества отличаются характером взаимодействия с AgNO_3 . Первое из них при этом дает труднорастворимый осадок $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и в растворе остается $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, второе — осадок $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и в растворе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$. Другими примерами этого типа изомеров могут служить вещества



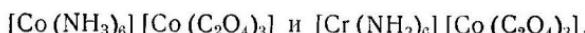
Известны случаи, когда оба центральных иона оказываются ионами одного и того же элемента. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$.

Центральные ионы той и другой координационных сфер могут отличаться состоянием окисления. Примерами такого типа веществ служат $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$.

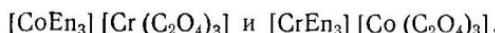
Координационная изомерия может быть осложнена явлением геометрической или оптической изомерии. Например, соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}_2$, из которого получен координационный изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$, существует в *цис*- и *транс*-формах; поэтому возможно образование следующих веществ:



То же самое можно сказать про соединения

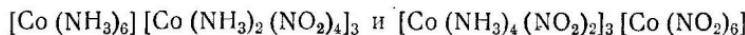
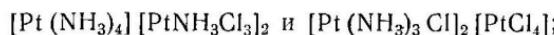


а также



комплексные ионы которых, содержащие циклические группировки, могут быть расщеплены на оптические изомеры.

Наконец, в состав комплексного иона может входить больше, чем два иона; примерами такого типа веществ являются



О распределении групп во внутренних сферах того и другого центральных ионов судят на основании методов получения и в результате изучения физико-химических свойств изомеров (спектры поглощения, рентгенографический метод). Сравнительно недавно для изучения строения координационных изомеров и полимеров стали применять ионообменные смолы.

§ 2. КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЯ

Координационная полимерия характерна для соединений, состоящих из нескольких комплексных ионов. Координационные полимеры различаются между собой распределением аддендов во внутренних сферах и молекулярным весом. Примеры координационных полимеров приводятся в табл. 14.

Таблица 14

Координационные полимеры платины и кобальта

Формула	Степень полимеризации	Цвет
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	Мономеры	Желтый
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$	Димер	Зеленый
$[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\text{Pt}] [\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$	Димер	Оранжево-желтый
$[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\text{Pt}]_2 [\text{PtCl}_4]$	Тример	Розовый

Формула	Степень полимеризации	Цвет
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$	Тример	Оранжево-желтый
$[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_3\text{Co}]^*$	Мономеры	Желто-коричневый
$[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2(\text{NO}_2)_2\text{Co}]$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Димер	Желтый
$(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Co} [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^{**}$	Димеры	Желто-коричневый
$[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{NH}_3)_2\text{Co}] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]_4^{**}$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	Тример	Оранжевый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3^{**}$	Тетramer	Оранжевый
$[(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Co}]_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Тетрамеры	Оранжево-красный
$[(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Co}]_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$	Пентамер	Коричневый

* Выделен только один изомер.

** Два изомера, возможных за счет геометрической изомерии комплексного аниона; не получены.

Таблица 15

**Молекулярная электропроводность координационных полимеров
Еп (CN)₂Pt и [En₂Pt] [Pt (CN)₄]**

Формулы полимеров	Молекулярный вес	Разбавление ν, л/моль	Молекулярная электропроводность μ, ом ⁻¹ , см ⁻²
Еп (CN) ₂ Pt	307	1000 2000 4000 8000	1,8 2,6 4,7 9,0
[En ₂ Pt] [Pt (CN) ₄]	614	1000 2000 4000 8000	230 254 278 301

Состав и строение координационных сфер координационных полимеров определяется на основании результатов изучения химических свойств полимера, измерения молекулярного веса в органических растворителях, молекулярной электропроводности растворов или хроматографическим методом.

Строение Еп (CN)₂Pt и [En₂Pt] [Pt (CN)₄] может быть определено химическим путем. Например, с нитратом серебра первое из

них дает $\{En(CN)_2Pt\}_2Ag[NO_3]$, а второе — нерастворимый тетрацианоплатинит серебра $Ag_2[Pt(CN)_4]$. Эти два продукта взаимодействия мономера и димера с азотнокислым серебром довольно сильно отличаются по свойствам.

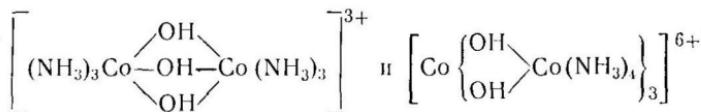
В результате измерений молекулярной электропроводности растворов соединений $En(CN)_2Pt$ и $[En_2Pt][Pt(CN)_4]$ установлено, что первое из них отвечает неэлектролиту, а второе характеризуется значением μ , отвечающим бинарному электролиту (табл. 15), содержащему двухзарядные ионы.

Путем измерения молекулярного веса соединений $PtPy_2(SCN)_2$ и $[PtPy_4][Pt(SCN)_4]$ было показано, что последнее представляет собой димер $[PtPy_2(SCN)_2]$.

Кривая потенциометрического титрования димеров содержит две волны, каждая из которых отвечает окислению каждого из двух ионов $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$, в то время как на кривой восстановления $Pt(NH_3)_2Cl_2$ одна волна соответствует прямому окислению комплекса.

Недавно Гринбергом был предложен для определения строения координационных полимеров хроматографический метод. Для этого растворы $[(NH_3)_4Pt][PtCl_4]$, $[(NH_3)_3ClPt]_2[PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ пропускают через катионит или анионит. В результате на катионите адсорбируются катионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, а комплексы анионного типа остаются в растворе, откуда они могут быть выделены. Катионный комплекс может быть переведен в раствор промыванием катионита водой. Исследование этого раствора дает возможность судить о природе присущего в нем комплекса. Таким образом устанавливают природу присущих в комплексах ионов. Зная количественное соотношение присущих в соединении ионов того и другого знака судят о молекулярном весе изучаемого координационного полимера. Метод применим для изучения сравнительно прочных соединений, не подвергающихся в растворах вторичным превращениям.

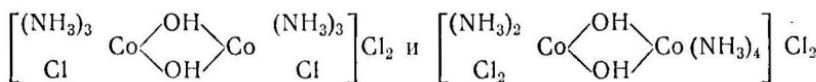
Явление координационной полимерии наблюдается и для многоядерных соединений. Сюда относятся, например, выделенные Вернером соединения эмпирической формулы $Co(NH_3)_3(OH)_{1,5}$, строение которых следующее



Строение второго изомера было доказано разделением на оптические изомеры, а первого — химическим путем.

§ 3. ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ

Этот тип изомерии характерен для многоядерных соединений. Изомеры отличаются друг от друга различным распределением аддендов около центральных атомов, входящих в молекулу многоядерных соединений. Например, соединения



находятся между собой в отношении изомерии положения. Этот тип изомерии во многом аналогичен геометрической изомерии одноядерных соединений.

ГЛАВА III

ЦИКЛООБРАЗОВАНИЕ

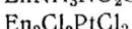
§ 1. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Циклические соединения (иначе хелатные, или клешневидные) образуются в результате координации ионом металла аддендов с координационной емкостью два и выше.

Молекула циклического соединения может содержать один, два или большее число циклов. Примеры:



1 цикл



2 цикла

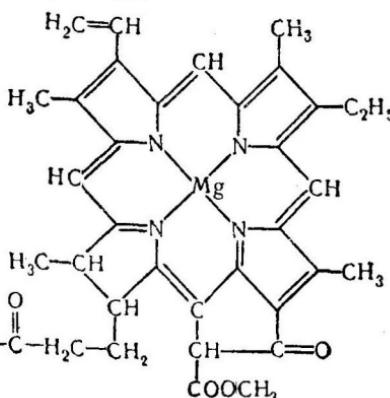


3 цикла



3 цикла

α -хлорофилл



4 цикла

комплексы с ЭДТА

5 циклов

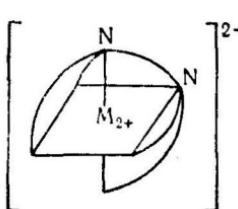
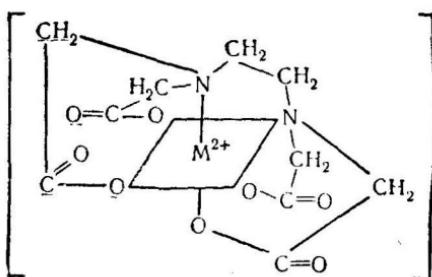


Таблица 16

Повышение термической устойчивости комплекса в результате циклообразования

Сравниваемые пары	Температура разложения, °C
$(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ EnCl_2Pt	175 295
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Pt}$ EnI_2Pt	81 165
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \qquad \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	200 285
$\{(CH_3)_2\text{NHC}_1\}_2\text{Pt}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	198 296
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Pt}] \text{Cl}_2$ $\left[\left(\text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \right)_2 \text{Pt} \right] \text{Cl}_2$	140 254

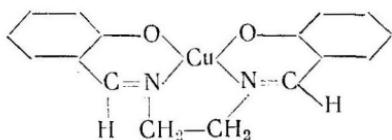
Таблица 17

Увеличение устойчивости комплексов в растворе в результате циклообразования

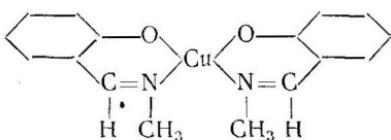
Сравниваемые соединения	Константа нестойкости
$[\text{CdEn}_3]^{2+}$	$8,15 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]^{2+}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CdEn}]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
$[\text{CdEn}_2]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$

Возможны системы, содержащие больше чем пять циклов как в растворе, так и в твердом состоянии. Устойчивость циклических систем больше, чем аналогичных по типу комплексов, но не содержащих циклов. Об устойчивости циклических и нециклических комплексов, принадлежащих к одному и тому же ди-, тетра- или гексамминовому типам, см. табл. 16 и 17.

В целом устойчивость комплексов непосредственно не связана с количеством циклов и координационной емкостью координируемых заместителей. Тем не менее в ряде случаев, не осложненных стерическим влиянием образования нескольких циклов способствует увеличению прочности соединений. Так, потенциал восстановления комплекса с тремяциклами



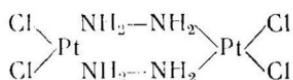
более отрицателен ($E_{1/2} = +0,02$), чем у аналогичного ему вещества



содержащего только два цикла ($E_{1/2} = -0,75$), что указывает на меньшую устойчивость последнего соединения. В общем прочность комплекса растет с увеличением числа групп в адденде, способных к координации, т. е. с увеличением координационной емкости аддента.

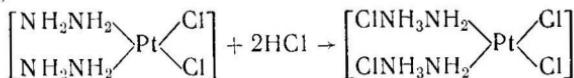
§ 2. ВЛИЯНИЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Количество членов в цикле. Правило циклов. Минимальное количество членов в цикле должно быть три. Однако соединения, содержащие трехчленные циклы, не известны. Комплексы, содержащие в качестве аддента молекулы гидразина, которые могли бы служить примерами соединений с трехчленными циклами, при ближайшем рассмотрении оказываются многоядерными соединениями с гидразиновыми мостиками, например:



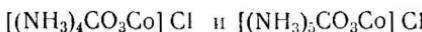
или содержат NH_2NH_2 как однодентатный адденд. Например, в соединениях $[(\text{NH}_2\text{NH}_2)_4\text{Pt}]Cl_2$, *цис*- и *транс*- $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ мо-

лекула NH_2NH_2 занимает одно координационное место, что легко можно продемонстрировать реакцией с соляной кислотой:



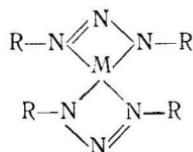
Аналогичны соединения $[(\text{NH}_2\text{NH}_2)_4\text{Zn}](\text{NO}_3)_2$ и $[(\text{NH}_2\text{NH}_2)_6\text{Ni}]\text{Cl}_2$.

Комплексы, содержащие четырехчленные циклы, довольно распространены. Карбонато-, сульфато-, сульфито-, тиосульфатогруппы и другие могут занимать как одно, так и два координационных места. Примерами таких соединений являются следующие:



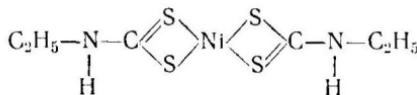
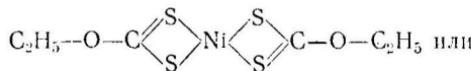
Известны случаи, когда внутри одной молекулы одновременно присутствуют сульфито- или тиосульфатогруппы двух типов. Таковы, например, некоторые комплексы Rh (III) и Ir (III), содержащие как двух-, так и однодентатные SO_3 -группы.

Описаны четырехчленные циклы, образованные ионами Cu(II), Pd (II), Ni (II) с производными триазина типа



Эти соединения довольно устойчивы в твердом и растворенном состоянии. В частности, они не разрушаются даже при нагревании со щелочами и соляной кислотой, а некоторые из них выдерживают длительное нагревание выше 300° .

Четырехчленные серусодержащие циклы присутствуют в

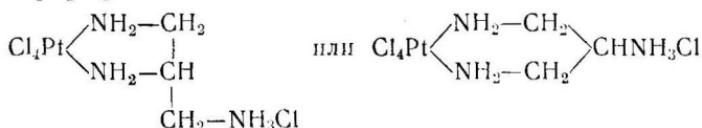


Наибольшей устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклы.

Многочисленны соединения с этилендиамином, 1,2,3-триаминпропаном, диэтилентриамином, триэтилентетрамином, 2,2,2-триаминтриэтиламином и т. п.

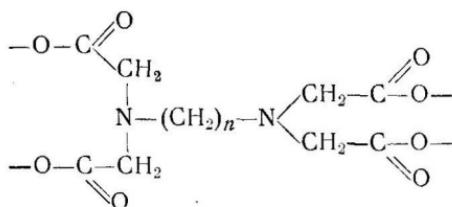
Рассмотрим одно из доказательств наличия пятичленного цикла в комплексе с 1,2,3-триаминпропаном PtCl_4tn . В этом соеди-

нении амин занимает лишь два координационных места и третья NH₂-группа может быть нейтрализована соляной кислотой. Образовавшемуся таким образом соединению можно придать одну из двух формул:



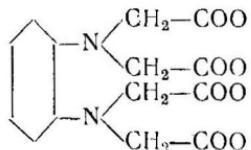
Комплекс первого строения содержит асимметрический атом углерода в отличие от второго, а потому должен обладать оптической активностью. Оказалось, что соединение Pt^{II}nCl₄ с соляной кислотой расщепляется на оптические антиподы, а следовательно, отвечает первой формуле.

Другое доказательство более высокой прочности пятичленных циклов было дано Шварценбахом *, исследовавшим комплексы с аналогами этилендиаминтетрауксусной кислоты:



где $n=2, 3, 4$ и 5 . Измерение констант нестабильности комплексов с этими аддендами показывает, что максимальной устойчивостью обладают производные этилендиаминтетрауксусной кислоты, содержащие замкнутые на азот пятичленные циклы. По мере увеличения n устойчивость комплексов уменьшается. Для сравнения в табл. 18 приводятся данные для комплексов Mg (II), Ca(II), Sr (II) и Ba (II) при $n=2$ и 3 .

Аналогичные данные были получены при исследовании различных изомеров диаминциклогексан-N'N''-тетрауксусной кислоты, содержащих атомы азота в орто-, мета- и пара-положениях. Из трех перечисленных изомеров наиболее устойчивые комплексы образует изомер:



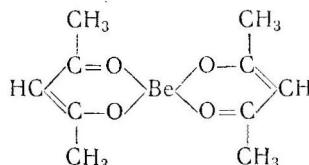
Мета- и пара-диаминоциклогексан-N'N''-тетрауксусные кислоты образуют менее устойчивые комплексы, содержащие шести- и семичленные циклы.

* Schwärzenbach Helv. Chim. Acta, 35, 2344 (1952).

Устойчивость комплексных соединений, содержащих в качестве аддендов этилендиаминтетраацетат- и пропилендиаминтетраацетат-ионы

		Константа нестойкости комплексов	
адденд	ЭДТА		
центральный ион			
Ba (II)	$1,74 \cdot 10^{-8}$		$5,75 \cdot 10^{-5}$
Ca (II)	$2,58 \cdot 10^{-11}$		$7,00 \cdot 10^{-8}$
Mg (II)	$2,04 \cdot 10^{-9}$		$9,50 \cdot 10^{-7}$
Sr (II)	$2,34 \cdot 10^{-9}$		$6,00 \cdot 10^{-6}$

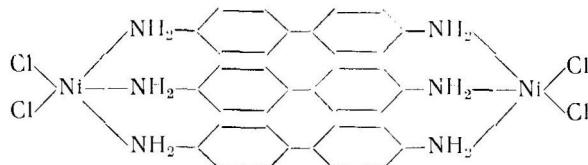
К образованию шестичленных циклов способны органические адденды, содержащие две двойные связи, причем обе связи входят в цикл. Сюда относятся многочисленные производные ацетил-ацетона, салицилальдегида, например:



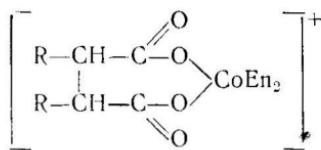
Если же органический адденд содержит только одну двойную связь, которая может войти в состав цикла, то такие заместители могут давать как пяти-, так и шестичленные циклы. Исключением из этого правила являются устойчивые соединения с диметилглиоксимом, содержащие пятичленные циклы с двумя двойными связями.

Соединения, содержащие семи- и восьмичленные циклы, нестойки, встречаются довольно редко и поэтому мало изучены.

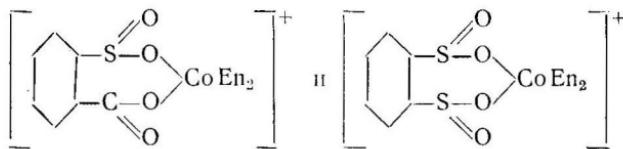
Если донорные группы в молекуле органического аддена удалены настолько, что образование шестичленного цикла невозможно, то по мере увеличения числа атомов, находящихся между этими группами возникает и усугубляется тенденция к образованию полициклических многоядерных соединений. Таковы, например, производные бензидина:



Из комплексов, содержащих семичленные циклы следует упомянуть производные фталевой, мезо-винной, малеиновой, дигромянтарной, итаконовой и цитаконовой кислот общей формулы



Аналогичны комплексы типа



Кроме перечисленных, известны и некоторые другие соединения, в которых предполагается наличие семичленных циклов.

Сведения относительно возможности образования восьмичленных циклов еще более малочисленны. И те и другие утверждения нуждаются в проверке.

Влияние на устойчивость циклических систем причин стерического характера. Взаимодействие присоединенных групп. Известно, что в ряду нециклических соединений аммиачные соединения обычно оказываются более устойчивыми, чем метил- и этиламиновые комплексы (табл. 19). Аналогичное явление

Таблица 19

Изменение устойчивости комплексов по мере увеличения объема аддента

Формула соединения	K (константа неустойчивости комплекса)	$\log K$ (отрицательный логарифм K)
Н е ц и к л и ч е с к и е с о е д и н е н и я		
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	7,12
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4^{2+}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	6,55
$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^{2+}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	5,44
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	12,67
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^{2+}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	6,54
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	7,03
$\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^+$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	4,11

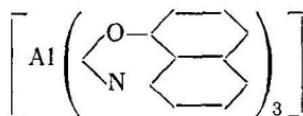
Продолжение

Формула соединения	<i>K</i> (константа нестойкости комплекса)	р <i>K</i> (отрицательный логарифм <i>K</i>)
Циклические соединения		
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	7,66
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	6,40
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$4,36 \cdot 10^{-8}$	7,36
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	5,74
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$	6,78
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$	5,30
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHC}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-6}$	5,17
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHC}_3\text{H}_7 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$	3,47
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NHCH}_3)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$2,24 \cdot 10^{-7}$	6,65
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NHCH}_3)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	3,85
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$3,90 \cdot 10^{-8}$	7,41
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2 \end{array} \right) \text{Ni} \right]^{2+}$	$1,95 \cdot 10^{-14}$	13,71

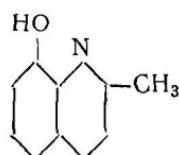
наблюдается в ряде случаев у циклических соединений. В таблице приводятся константы устойчивости некоторых комплексов никеля с производными этилендиамина, у которых атомы водорода аминогруппы замещены на органические радикалы. Из таблицы видно, что по мере увеличения объема присоединенной к атому азота органической группы происходит уменьшение устойчивости комплекса. Это явление объясняется причинами стерического характера. Вследствие возрастания объема аддента увеличивается возможность соприкосновения групп. Такого рода взаимодействие присоединенных групп приводит к искажению углов связи, т. е. к возникновению так называемого *F*-напряжения. Это в свою очередь ведет к уменьшению прочности комплекса.

В некоторых случаях из-за взаимодействия групп комплексы не образуются вовсе.

Например, 8-оксихинолин образует с алюминием и многими другими ионами металлов циклическое соединение:



Замещение водорода метильной группой в положении 2 оксихинолинного кольца



приводит к ограничению числа ионов металлов, образующих комплексы с этим производным 8-оксихинолина.

Стерический фактор успешно используется при создании новых органических реагентов для аналитических определений, обладающих избирательным действием.

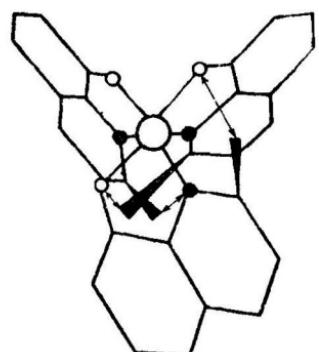
Наглядной иллюстрацией этому является рис. 16 *.

Другой тип стерических препятствий при образовании комплексов наблюдается в случаях, если связи, которые может дать ион металла, и связи, образуемые аддендом, имеют неодинаковую направленность в пространстве. Другими словами, комплекс обладает максимальной прочностью, если электронные орбиты иона металла и аддента перекрываются без существенной деформации. Если же при образовании комплекса наблюдается деформация орбит, а это проявляется в тех случаях, ког-

* Irving, Butler, Ring. J. Chem. Soc. 1949, 1489.

да стереометрия связей металла и аддена не совпадают, то комплекс характеризуется пониженной прочностью.

Рассмотрим это явление на примере триаминотриэтиламиновых комплексов переходных металлов. Адденд $N(CH_2-CH_2-NH_2)_3$ в силу своего геометрического строения имеет тенденцию занимать 4 координационных места, расположенных в вершинах тетраэдра. Четыре атома азота в триэтилентетрамине (trien) $NH_2-(CH_{22}-NH)-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ так же, как аминогруппы этилендиамина, могут координироваться как по типу плоскости, так и в вершинах тетраэдра. Ионы Cu (II) и Ni (II) проявляют тенденцию к образованию четырех связей, лежащих в одной плоскости. Соединение Co (II) и Zn (II) имеют тетраэдрическое строение. Данные о строении комплексов Fe (II), Mn (II) малочисленны (по-видимому, возможны отклонения от плоской структуры).



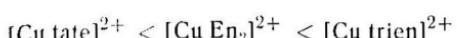
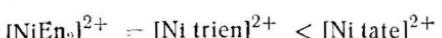
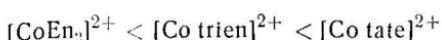
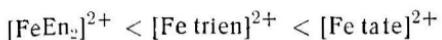
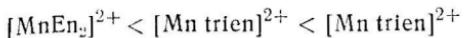
- центральный атом
- атом кислорода
- атом азота
- метильная группа

Рис. 16. Влияние стерических факторов в комплексах с оксихинальдином. Взаимодействие метильных групп с атомами азота и кислорода показано стрелками

Влияние различия в стереохимии центрального иона и аддена на устойчивость образуемых комплексов можно проследить на примере некоторых соединений цинка (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди, марганца (II).

УМЕНЬШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ

Ряды устойчивости комплексов



Конфигурация комплексов

Предполагается плоское строение, но данные неполны, возможны отклонения от плоской структуры

Тетраэдр

Плоскость

Плоскость

Тетраэдр

Комpleксы металлов, допускающие тетраэдрическую конфигурацию, комплексы с триаминотриэтиламином более устойчивы, чем соответствующие этилендиаминовые или триэтилентетрами-

новые комплексы. Если наблюдается различие в геометрии связей металла и триаминтриэтиламина [плоские или октаэдрические комплексы Cu (II)], триаминтриэтиламиновые комплексы менее прочны, чем производные этилендиамина и триэтилентетрамина.

Менее существенным фактором, влияющим на устойчивость комплексов, является геометрия связей иона металла, хотя в некоторых случаях именно она играет определяющую роль.

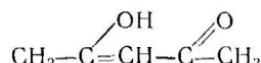
Например, несмотря на тенденцию у Co (II), Mg (II) и Be (II) к образованию тетраэдрических комплексов, производные фталоцианина, у которого выражена способность к образованию четырех связей в одной плоскости, имеют плоскую конфигурацию. Как правило, платина (II) дает плоские комплексы, но с $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ образует тетраэдрический комплекс $[\text{PtN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$.

Влияние стереохимии катиона, возможно, оказывается в большей прочности комплексных соединений кальция (II) с 1,2-циклогександиамин-NN'-тетрауксусной кислотой ($K=10^{12.5}$) по сравнению с этилендиаминтетраацетатным комплексом ($K=10^{10.5}$).

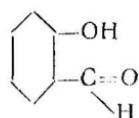
Влияние природы аддента на устойчивость комплекса оказывается довольно сложно.

Интересный случай такого влияния был отмечен Келвином и Уилсоном *, которые исследовали зависимость между кислотно-основными свойствами энольной формы β -дикетона и устойчивостью образуемых ими комплексов и установили, что между ними существует прямая зависимость. Авторы исследовали β -дикетоны:

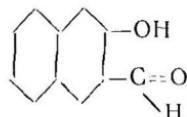
производные ацетилацетона



производные салицилальдегида

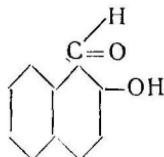


производные 2-оксинафтальдегида-3

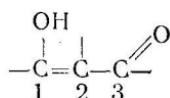


* Calvin, Wilson. G. Am. Chem. Soc. **67**, 2003 (1945).

комплекс Cu (II) с 2-оксинафтальдегидом-1



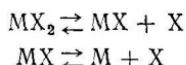
Оказалось, что прочность комплекса существенно зависит от природы двойной связи



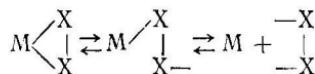
между атомами углерода C_1 и C_2 . В ацетилацетоне двойная связь $\text{C}_1=\text{C}_2$ находится в сопряжении только с $-\text{C}\text{=O}$ связью, тогда как в соединениях с производными салицилальдегида она входит в состав бензольного кольца. Поэтому считают, что в салицилальдегиде кратность связи $\text{C}_1 = \text{C}_2$ в 1,5 раза больше чем в ацетилацетоне. В 2-оксинафтальдегиде-3 эта связь имеет кратность 1,33, а в 2-оксинафтальдегиде-1 — 1,67. Чем ближе связи приближаются по характеру к двойной, тем прочнее комплексное соединение.

Устойчивость пяти- и шестичленных циклов. Пяти- и шестичленные циклы обладают максимальной устойчивостью.

Согласно предположениям Бьеерума, образование и диссоциация комплексов происходит ступенчато. Например, комплекс MX_2 диссоциирует по схеме



Тогда диссоциацию циклического соединения $\text{M}(\text{XX})$ можно представить проходящей через стадию образования нециклического, содержащего циклообразующий адденд $\text{X}-\text{X}$, связанный с центральным ионом M одной связью:



Оказалось, что скорость диссоциации циклического соединения зависит от величины объема, определяемого длиной связи $\text{X}-\text{X}$. Чем больше эта длина, тем труднее проходит процесс воссоздания разомкнувшегося цикла в $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \\ | \\ \diagdown \text{X} \end{array}$ с образованием комплекса $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \\ | \\ \diagdown \text{X} \end{array}$. Таким образом, наибольшей устойчивостью с этой

точки зрения должны были бы обладать циклы наименьшего размера.

Энергия же образования трех- и четырехчленных циклов низка вследствие стерического напряжения; она увеличивается при переходе к пяти-, шести- и т. д. циклам. С этих позиций, чем больше размер цикла, тем большей должна была бы быть его устойчивость.

Одновременное действие этих причин приводит к стабилизации циклов средних размеров, содержащих пять или шесть членов.

§ 3. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из общего класса циклических соединений выделяют группу **внутрикомплексных соединений** (иначе называемых **внутренними комплексными солями**), обладающую определенной совокупностью свойств.

К внутрикомплексным соединениям относят циклические соединения, образованные ионом металла и внутрисферными заместителями (чаще всего органической природы), присоединенными к центральному иону одновременно как за счет главной, так и за счет побочной валентностей, и не содержащие, кроме указанных аддендов, никаких других групп, т. е. являющиеся незелектролитами.

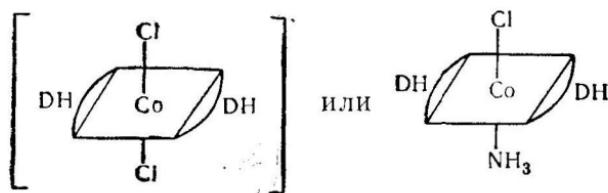
Таким образом, адденды, образующие внутрикомплексные соединения, обязательно содержат:

1) водородсодержащие группы, способные к образованию связей посредством главной валентности, т. е. путем замещения центральным ионом металла иона водорода данной группы (сюда относятся $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ и др.);

2) донорные группы, содержащие свободную пару электронов, способные к присоединению к центральному иону посредством побочной валентности. К ним относятся $-\text{NH}_2$ (незамещенная аминогруппа), $\begin{smallmatrix} > \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ и $\begin{smallmatrix} > \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ (замещенные аминогруппы), оксимная $\begin{smallmatrix} > \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$ группа, спиртовой гидроксил OH , карбонильная группа $\begin{smallmatrix} > \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, тиоэфирная и др.

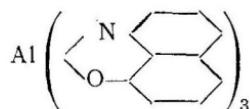
Например, этилендиамин или оксалатогруппа образуют циклические соединения $[\text{CoEn}_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, которые не являются внутрикомплексными, так как En , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ связаны с центральным ионом Co (III) только за счет главной (оксалатогруппа) или только за счет побочной (этилендиамин) валентностей.

С другой стороны, аминокислоты, например глиокол $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{—COOH}$, содержат два типа групп: NH_2 -группу, обладающую донорной функцией, и $—\text{COOH}$ -группу, дающую связь путем замещения атома водорода на металл. Комплексы



кроме DH-групп, присоединенных к центральному иону посредством главной и побочной валентности содержат амино- и хлорогруппы; поэтому они не относятся к рассматриваемому классу соединений, хотя и содержат DH-группы, связанные с металлом посредством валентностей двух типов. Обычно внутрикомплексные соединения образуются ионами металла, у которых координационное число в два раза больше его заряда. Таковы, например, многочисленные внутренние комплексы четырехкоординационных

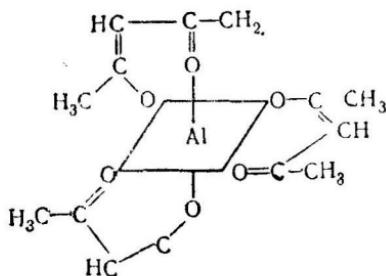
$\text{Be}^{(II)}$, $\text{Ni}^{(II)}$: $\text{Ni}(\text{DH})_2$ или
 $\text{Be}(\text{CH}_3\text{—C}\overset{\text{O}}{||}\text{—CH=}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—CH}_3)_2$ и шестикоординационных $\text{Fe}^{(III)}$,
 $\text{Al}^{(III)}$, $\text{Co}^{(III)}$:



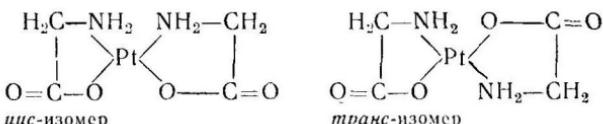
Внутрикомплексные соединения шестикоординационных $\text{Co}^{(II)}$ и $\text{Fe}^{(II)}$ редки и образуются лишь трехкоординационными аддендами с одним отрицательным зарядом.

Так как внутрикомплексные соединения являются циклическими, то:

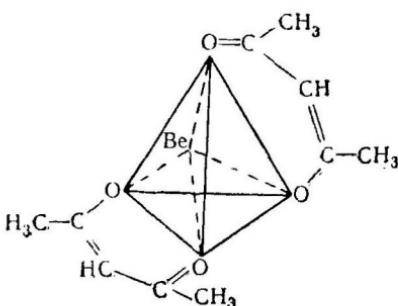
1) шестикоординационные ионы металлов образуют внутренние комплексы, построенные в виде октаэдра. Примером служит ацетилацетонат алюминия



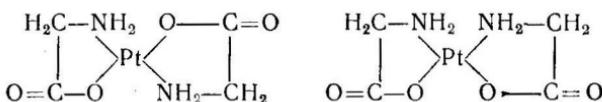
Тетракоординационные ионы металлов дают внутренние комплексы плоской или тетраэдрической конфигурации. Таковы, например, соединения двухвалентной платины с аминокислотами (расположение аддендов по углам квадрата):



или ацетилацетонат двухвалентного бериллия (адденды располагаются по вершинам тетраэдра)



2) для внутрикомплексных соединений возможна геометрическая или оптическая изомерия. Например, внутрикомплексные соединения Pt с аминокислотами существуют в виде двух геометрических изомерных форм:

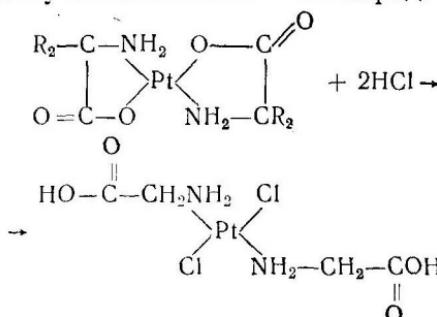


Разделение внутрикомплексных соединений на оптические антиподы затруднено, так как они являются неэлектролитами;

3) образование внутрикомплексных соединений происходит в соответствии с правилом циклов, т. е. наибольшей устойчивостью характеризуются внутрикомплексные соединения, содержащие пяти- или шестичленные циклы. Например, α - и β -аминокислоты образуют устойчивые внутренние комплексы с Pt (II), Cu (II) и другими ионами двухвалентных металлов. Соответствующие производные γ - и δ -аминокислот не известны;

4) разрыв цикла во внутрикомплексных соединениях происходит по месту наименее прочной связи. Например, связи Pt(II)—N отличаются существенно большей прочностью, чем связи Pt(II)—O. Поэтому при нагревании с соляной кислотой соединений двухвалентной платины с аминокислотами разрыв цикла

происходит по месту связи платина — кислород:



Особые по сравнению с остальными циклическими соединениями свойства внутрикомплексных соединений обусловлены неэлектролитной природой последних.

В узлах кристаллической решетки внутрикомплексных соединений находятся не ионы, а молекулы, поэтому при осаждении внутрикомплексных соединений из раствора адсорбция посторонних ионов протекает в минимальной степени. Это позволяет использовать их при аналитических определениях.

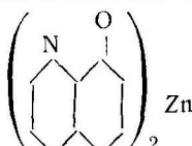
Образованные преимущественно органическими аддендами, внутрикомплексные соединения в большинстве случаев плохо растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях.

Часто внутрикомплексные соединения ярко окрашены, причем их окраска существенно отличается от цвета простых гидратированных ионов. Например, комплексные соединения никеля (II) окрашены в цвета синеватых оттенков, а соединение с диметилдиоксимом имеет красную окраску.

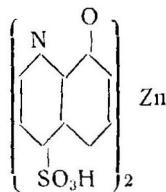
В большинстве случаев внутрикомплексные соединения обладают высокой упругостью пара, а поэтому для них характерны сравнительно низкие температуры плавления и возгонки.

Среди циклических соединений известны такие, которые по способу образования могут быть отнесены к внутрикомплексным соединениям, однако содержат функциональные группы, способные при растворении вещества в воде подвергаться диссоциации. Образованные такими аддендами циклические соединения являются электролитами, а значит, не должны относиться к классу внутрикомплексных соединений:

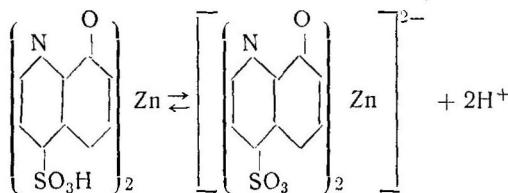
Так, известно не растворимое в воде внутрикомплексное соединение Zn (II) с 8-оксихинолином, представляющее собой типичный пример внутрикомплексных соединений,



5-сульфо-8-оксихинолин также образует комплекс с двухвалентным цинком:

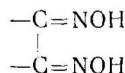


который по строению совершенно аналогичен первому комплексу, но хорошо растворим в воде и в растворе подвергается вторичной диссоциации по схеме

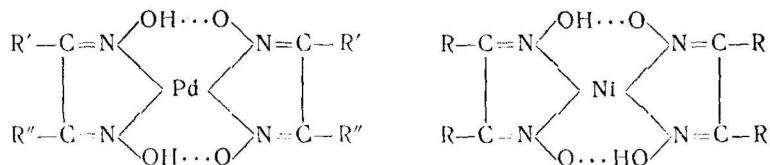


Следовательно, это соединение не является внутрикомплексным.

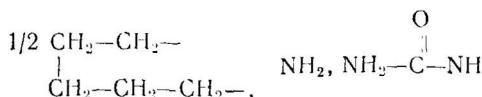
Многие внутрикомплексные соединения нашли широкое применение в аналитической химии. Многочисленные диоксимы, содержащие группировку



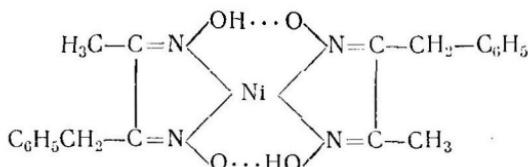
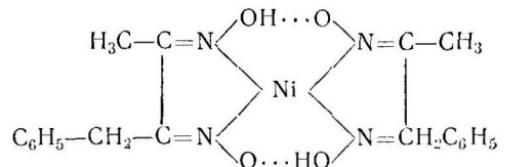
применяются для определения никеля (II) и палладия (II). При этом образуются:



где $R, R', R'' = \text{[} \text{]}$, $\text{CH}_3, \frac{1}{2} \text{CH}_2-$
 CH_2-CH_2- , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,



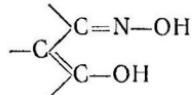
Если группы R' и R'' различны, то возможна геометрическая изомерия:



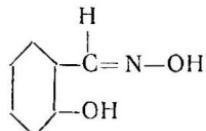
Если в качестве радикала R выступают ненасыщенные циклы, специфичность диоксимной группировки в отношении Ni (II) и Pd (II) пропадает.

8-оксихинолин не является, как уже указывалось выше, специфическим реагентом на какой-либо определенный элемент. Около тридцати элементов периодической системы элементов Менделеева образуют оксихиноляты.

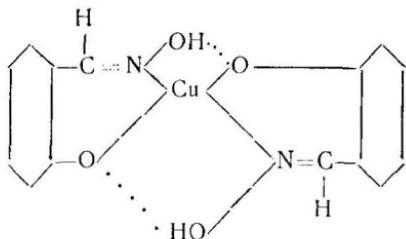
Многочисленные органические производные, содержащие группировку



относятся к *оксиоксимам*. Например, салициальдоксим

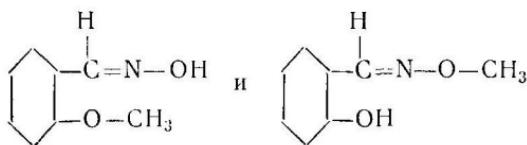


образует с Cu (II) комплексы следующего типа:

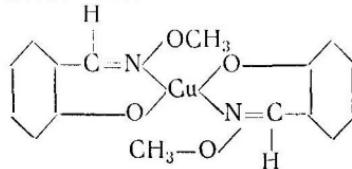


В этих соединениях водород фенольной группы замещается на

металл, что было доказано изучением взаимодействия с Cu (II) изомеров



Первый из них не реагирует с Cu (II), тогда как второй в тех же условиях образует комплекс:



В последнее время синтезировано огромное количество органических веществ, способных к образованию внутрикомплексных соединений. Сюда относятся нитрозогидроксиламины, аминокислоты и т. д.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ВНУТРИСФЕРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ. ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ТРАНСВЛИЯНИЯ

Координационная теория Вернера, по существу, достаточно формальная, почти не затрагивает вопрос о свойствах комплексов и о путях их синтеза. Поэтому, основываясь только на концепции Вернера, нельзя судить о реакционной способности внутрисферных групп, объяснить ряд эмпирически найденных закономерностей в свойствах тех или иных соединений, вскрыть причины преимущественной устойчивости одних изомеров перед другими и т. д.

Теория Вернера не смогла ответить на вопросы о возможности распространения положений стереохимии на все элементы периодической системы и значения формы молекулы при химических превращениях; о существовании каких-либо ограничений в разнообразии атомов и радикалов, одновременно присутствующих в молекуле (что помогло бы выяснить, обладает ли центральный атом способностью насыщать все единицы валентности независимо одна от другой или нет). Последний вопрос аналогичен проблеме взаимодействия радикалов в молекуле органического соединения, в свое время выдвинутой В. В. Марковниковым. Если принять существование такого влияния радикалов друг на друга, тогда возможны случаи, когда оно окажется настолько сильным, что нельзя будет осуществить комбинацию из произвольно взятых групп при одном и том же центральном атоме.

Обзор соединений углерода убеждает нас в том, что не все возможные по теории строения молекулы существуют в природе, а следовательно, есть какой-то общий закон взаимодействия, ограничивающий возможности теории строения.

С другой стороны, в области неорганической химии неизвестны смешанные соединения типа CaNO_3Cl , AlBrINo_3 , существование которых казалось бы вполне естественным с точки зрения полной независимости единиц валентности.

Причины отсутствия такого рода соединений могли быть вызваны либо законами образования кристаллических структур,

либо наличием внутримолекулярных взаимодействий между NO_3 и галогенами.

Между тем в области ковалентных неорганических комплексов смешанные соединения достаточно устойчивы и многочисленны.

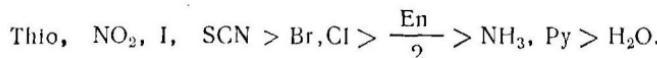
Исследование способов образования и поведения молекул с возможно более разнообразными заместителями позволило подойти не только к химическому определению конфигурации молекулы, но и к выяснению природы связи и внутримолекулярных взаимодействий.

К решению этих вопросов можно было подойти лишь с учетом взаимного влияния атомов в молекуле. Оказалось, что группы, находящиеся в *транс*-положении, оказывают друг на друга влияние (трансвлияние), проявляющееся в большей или меньшей лабилизации связей центральный ион — адденд *. В соединениях с выраженным ковалентными связями присутствие сильно трансактивных заместителей приводит к увеличению ионогенности этих связей. Предпосылками для проявления трансвлияния служат октаэдрическое или плоское строение комплекса и его неравновесный характер.

Наличие в составе комплексного соединения групп с высоким трансвлиянием приводит к усилению равновесного характера комплекса.

Закономерность трансвлияния была впервые сформулирована для соединений двухвалентной платины. Затем выяснилось, что она может быть распространена на химию комплексных соединений Pt (IV), Co (III), Rh (III) и Ir (III). Справедливость закономерности трансвлияния для других металлов-комплексообразователей требует еще своего подтверждения, однако несомненно, что эта закономерность имеет общее значение. Заместители по силе своего трансвлияния располагаются в ряд.

Для соединений двухвалентной платины последовательность изменения трансвлияния аддендов имеет вид:



Этот ряд для одноатомных аддендов при переходе от одного комплексообразующего металла к другому, по-видимому, остается тем же самым, хотя сама «абсолютная величина» трансвлияния групп при этом меняется. Это проявляется в различных скоп-

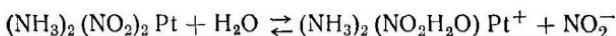
* Взаимное влияние внутрисферных заместителей не ограничивается только трансвлиянием. А. А. Гринбергом была выдвинута гипотеза о цисвлиянии аддендов, использование которой дает возможность объяснить некоторые свойства комплексов. Это явление требует дальнейшего исследования. Вследствие ограниченности наших знаний о проявлении цисвлияния в данной главе рассматривается только закономерность трансвлияния.

ростях протекания реакций внутрисферного замещения в случае однотипных соединений разных металлов-комплексообразователей и обусловлено изменением характера связи в соединениях разных элементов.

Соотношения в ряду трансвлияния аддендов, построенных из нескольких атомов (NO_2 , S_2O_3 и т. п.), при переходе от одних комплексообразователей к другим значительно сложнее. Изменение трансвлияния отдельных многоатомных заместителей иногда настолько значительно, что при переходе от одних металлов-комплексообразователей к другим меняется положение данной группы в ряду трансвлияния. Например, NO_2 -группа в соединениях двухвалентной платины и трехвалентного кобальта обладает сильным трансвлиянием, тогда как трансактивность нитро-группы в соединениях четырехвалентной платины невелика. Поэтому ряд трансвлияния для соединений четырехвалентной платины выглядит несколько иначе:

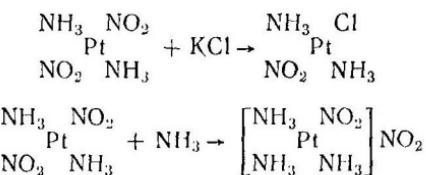


Например, в соединении $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ NO_2 -группа, обладающая повышенной величиной трансактивности, лабилизует вторую нитрогруппу, находящуюся на координате $\text{NO}_2-\text{Pt}-\text{NO}_2$. Это приводит к тому, что NO_2 -группа в этом соединении характеризуется большей лабильностью, чем, например, в соединении $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}\text{Pt}$ или $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, т. е. в растворе протекает диссоциация этого соединения.

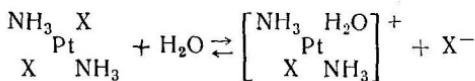


Наличие такого типа превращений в растворе $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ сказывается на физико-химических свойствах этих растворов, например, на величине молекулярной электропроводности.

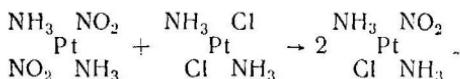
Одна из нитрогрупп вследствие высокой степени ионогенности связи $\text{Pt}-\text{NO}_2$, а значит, и подвижности NO_2 -группы довольно легко замещается на Cl , Br , NH_3 и другие адденды при действии KCl , KBr или NH_4OH .



Следствием высокой подвижности групп, находящихся в *транс*-положении к сильно трансвлияющим аддендам, является возможность протекания реакций такого типа. Если раствор содержит смесь двух веществ $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$, то образующиеся по реакции



ионы Cl^- и NO_2^- могут взаимодействовать с растворенными комплексами $(\text{NH}_3)_2\text{ClH}_2\text{OPt}^+$ и $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{OPt}^+$ с образованием или исходных диацидосоединений, или смешанных комплексов $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$. В смешанном хлоронитрокомплексе единственна подвижной группой оказывается хлорогруппа. Поэтому реакция



идет в сторону образования нитрохлородиаммина, несмотря на то, что это вещество обладает значительно большей растворимостью, чем $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ или $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$.

Индивидуальность образующихся при этом продуктов доказывается в процессе изучения их химических и физико-химических свойств. Такого типа реакции удается осуществить для производных четырехвалентной платины, двухвалентных палладия, никеля и т. д. Соединения, содержащие неактивные координаты $\text{X}-\text{Pt}-\text{X}$, где X — адденд, характеризующийся низкой величиной трансвлияния, не вступает в реакцию совместной кристаллизации. Например, сокристаллизация $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ с $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ или $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ не приводит к образованию смешанных соединений. Если комплекс обладает тетраэдрической конфигурацией, то реакция совместной кристаллизации не идет. Так, тетраэдрически построенные $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Co}$ и $\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{Co}$ не дают смешанного нитрохлородипиридинопроизводного, хотя их ближайшие аналоги, имеющие плоское строение $\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Ni}$ и $\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{Ni}$, в тех же условиях образуют $\text{Py}_2\text{NO}_2\text{ClNi}$.

На основании закономерности трансвлияния можно объяснить разницу в свойствах геометрических изомеров. Например, изменение строения соединений эмпирической формулы $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ ведет к появлению различных свойств внутрисферных хлоро- и гидроксогрупп. Соединение $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ содержит инертные гидроксогруппы на $\text{OH}-\text{Pt}-\text{OH}$ и подвижные хлорогруппы на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ координатах; в изомере $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ две гидроксогруппы на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{OH}$ координате лабильны, а две хлорогруппы инертны. Причины этого кроются в высокой трансактивности хлоро- и низкого трансвлияния гидроксогрупп. В силу указанных обстоятельств (различие в строении и характере трансвлияния внутрисферных заместителей) при взаимодействии $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ с нитритом натрия на нитрогруппу обменивается только одна хлорогруппа, тогда как в тех же условиях второй изомер $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ дает $(\text{NH}_3)_2(\text{ClNO}_2)_2\text{Pt}$ (табл. 20). Несколько

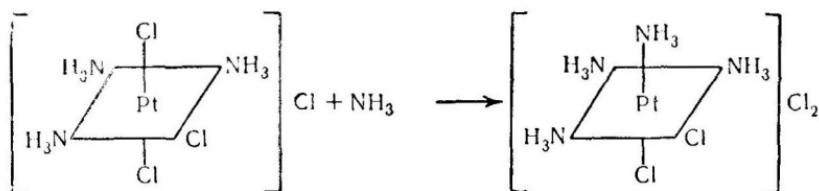
Таблица 20

Химические свойства геометрических изомеров $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$

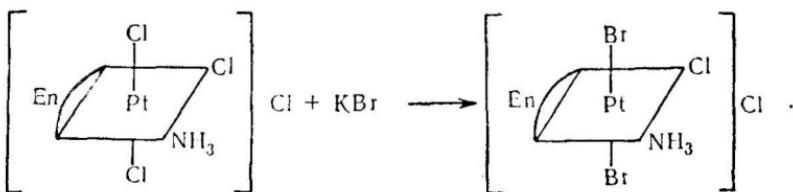
Формулы изомеров	Продукты взаимодействия с		
	NH_3	NaNO_2	KBr
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	Реакция протекает медленно, продукт реакции не выделен	$(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$
$(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$	Не реагирует	$(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	Не реагирует	Не реагирует	$(\text{NH}_3\text{Br})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$

сложнее прогекает взаимодействие с KBr. На первой стадии реакции образуются $(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{BrCl})_2\text{Pt}$. Так как эти соединения вследствие высокой величины трансактивности галогеногруппы содержат лабильные хлорогруппы на Br—Pt—Cl координате, поэтому во внутреннюю сферу их вступает в первом случае еще одна, а во втором — две бромогруппы. При этом соответственно получаются $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}$.

На основании закономерности трансвлияния можно не только объяснить химическое поведение веществ, но и предсказать методы синтеза ряда комплексов. Например, удалось получить неизвестный *цикло*-изомер $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$ при действии аммиака на соль $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClCl}_2\text{PtCl}$, содержащую легкоподвижную хлорогруппу на Cl—Pt—Cl координате

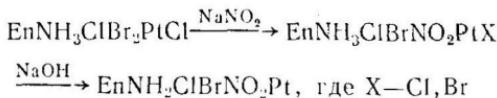


В результате использования законаомерности трансвлияния удалось осуществить синтез изомеров, содержащих во внутренней сфере шесть различных заместителей и объяснить факт более высокой устойчивости одних изомеров по сравнению с другими. Например при взаимодействии $\text{EnNH}_3\text{ClCl}_2\text{PtCl}$ с KBr образуется не $\text{EnNH}_3\text{ClBr}_3\text{PtCl}$, как этого можно было бы ожидать по ходу реакции



а другой изомер — $\text{EnNH}_3\text{BrBrClPtCl}$, строение которого было доказано на основании изучения реакций с NaNO_2 . В результате реакции образуется $\text{EnNH}_3\text{BrNO}_2\text{BrPtCl}$, дающее при добавлении щелочи амид $\text{EnNH}_2\text{BrNO}_2\text{BrPt}$.

$\text{EnNH}_3\text{ClBr}_2\text{PtCl}$ (*транс*-дибромосоединение) в аналогичных условиях образует



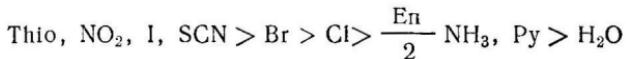
Наконец, с позиций закономерности трансвлияния удается показать, почему не известны некоторые типы соединений. Например, соединения типа $(\text{ThioX})_2\text{Pt}$ не могут быть получены вследствие высокого трансвлияния тиомочевины. При взаимодействии многих комплексных соединений платины с сероводородом образуется сульфид платины, но не серусодержащие комплексы, вследствие высокого трансвлияния S^{2-} .

Таким образом, закономерность трансвлияния не только в краткой форме дает представление о характере химических и физико-химических свойств соединений данного элемента, содержащих адденды, характеризующиеся различной силой трансвлияния, но и выясняет, почему из всего многообразия комплексов, удовлетворяющих координационной теории Вернера, существуют не все, а только некоторые. Кроме этого, она дает возможность *a priori* оценить их устойчивость и свойства.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Комплексы платины и ближайших ее соседей по периодической системе (никеля, родия, палладия и иридия) обладают плоской или октаэдрической конфигурацией и в отличие от других тетра- или гексакоординационных комплексообразователей характеризуются более высокой устойчивостью. Поэтому на их примере удается проследить влияние состава и строения комплекса на его химические и физико-химические свойства. Особен-но это относится к производным платины.

Для соединений двухвалентной платины адденды в порядке уменьшения трансвлияния располагаются в ряд:



Такая последовательность изменения трансактивности может быть подтверждена химическим путем или в результате исследования физико-химических свойств комплексов, содержащих на одной из координат X—Pt—Y адденды X различные по силе трансвлияния.

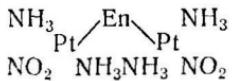
Рассмотрим на нескольких примерах как на основании реакции внутрисферного замещения качественно судят о величине трансактивности аддендов.

В результате исследования различных нитросоединений двухвалентной платины было установлено, что группы, находящиеся в *транс*-положении к NO_2 обладают определенной подвижностью и замещаются на другие адденды. Например, в молекулах, содержащих $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NO}_2$ координату, хлорогруппа легко замещается на гидроксил, пиридин, гидроксилямин, этилендиамин и т. п. с образованием приведенных в табл. 21 веществ. Это означает, что трансвлияние хлорогруппы ниже, чем NO_2 . С другой стороны, при взаимодействии $\text{NH}_3\text{ClBrClPtK}$ с пиридином замещению подвергаются не бромо-, а хлорогруппа; т. е. последняя обладает более низкой трансактивностью. Наконец, сравнение результатов изучения реакций, протекающих с соединениями, со-

Таблица 21

Химические свойства некоторых соединений двухвалентной платины

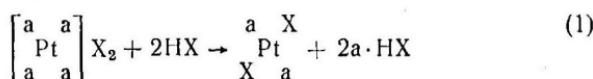
Формулы соединений Pt(II)	Продукты взаимодействия с		
	NH ₂ OH	Py	NH ₃
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	NH ₂ OHNO ₂ (NH ₃) ₂ PtNO ₂	(NH ₃) ₂ NO ₂ PyPtNO ₂ (неустойчивое соединение)	(NH ₃) ₂ NO ₂ NH ₃ PtNO ₂
(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt	NH ₂ OHNO ₂ (NH ₃) ₂ PtCl	(NH ₃) ₂ PyNO ₂ PtCl	(NH ₃) ₂ NH ₃ NO ₂ PtCl
NH ₃ PyNO ₂ ClPt	NH ₂ OHNO ₂ PyNH ₃ PtCl	(NH ₃) ₂ PyNO ₂ PtCl	NH ₃ PyNO ₂ NH ₃ PtCl
PyNH ₂ OHNO ₂ ClPt	Не изучено	Не изучено	NH ₃ NO ₂ PyNH ₂ OHPtCl
NO ₂ ClCl ₂ PtK ₂	Не изучено	PyClPyNO ₂ Pt	NH ₃ NO ₂ NH ₃ ClPt
(NO ₂ Cl) ₂ PtK ₂	Не изучено	(PyNO ₂) ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt
(NO ₂ Br) ₂ PtK ₂	Не изучено	(PyNO ₂) ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ PyNO ₂ PtCl	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
NO ₂ ClNO ₂ BrPtK ₂	Не изучено	(PyNO ₂) ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt
NH ₃ ClBrClPtK	Не изучено	PyBrNH ₃ ClPt	Не изучено

Формулы соединений Pt (II)	Продукты взаимодействия с			
	En	HCl	KCl	KBr
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	EnNH ₃ NO ₂ PtOH	(NH ₃) ₂ NO ₂ ClCl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt	—
(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt		Не реагирует	Не реагирует	(NH ₃) ₂ NO ₂ BrPt
NH ₃ PyNO ₂ ClPt	Не изучено	Не реагирует	Не реагирует	NH ₃ PyNO ₂ BrPt
105 PyNH ₂ OHNO ₂ ClPt	EnPyNO ₂ PtCl	Не изучено	Не изучено	Не изучено
NO ₂ ClCl ₂ PtK ₂	EnNO ₂ ClPt	Не реагирует	Не реагирует	Не изучено
(NO ₂ Cl) ₂ PtK ₂	En(NO ₂) ₂ Pt	Не изучено	Не реагирует	NO ₂ BrNO ₂ ClPtK ₂
(NO ₂ Br) ₂ PtK ₂	EnNO ₂ BrPt	Не изучено	Не изучено	Не изучено
(NH ₃) ₂ PyNO ₂ PtCl	Не изучено	(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt	Не реагирует	Не изучено
NO ₂ ClNO ₂ BrPtK ₂	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
NH ₃ ClBrClPtK	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено

держащими NO_2 — Pt — Br координату с данными по транс-нитрохлоро- и транс-бromoхлоропроизводным, показывает, что нитрогруппа стоит в ряду трансвлияния перед бромогруппой. Исследуя другие комплексы, содержащие иные заместители, удается показать справедливость ряда трансвлияния.

§ 1. ПРАВИЛО ИЕРГЕНСЕНА

Исследование реакции типа



где a — молекула амина, показало, что в большинстве случаев вне зависимости от природы амина, внешнесферного аниона X или кислоты HX , независимо от строения внутренней сферы комплекса $[\text{Pt}\text{a}_4]^*$ по реакции (1) образуются вещества $\text{a}_2\text{X}_2\text{Pt}$ транс-строения. Эта реакция, называемая транс-расщеплением, или транс-элиминированием (по терминологии Вернера), была подробно исследована Иергенсеном и названа его именем.

Правило, установленное Иергенсеном, нашло объяснение с позиций закономерности трансвлияния. Замещение молекул амина в комплексном ионе $[\text{Pt}\text{a}_4]^{2+}$ сначала приводит к образованию a_3XPtX — соединения, содержащего во внутренней сфере три нейтральных молекулы. Так как трансвлияние таких аминов, как NH_3 , NH_2-NH_2 , NH_2OH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и т. п., приблизительно одинаково, а прочность связи с Pt (II) различна, то порядок отщепления амина от тетрамина, обусловливается в основном прочностью связи Pt (II) — амин. Так, связи Pt (II) — NH_2OH и Pt (II) — NH_3 существенно отличаются по прочности, поэтому от $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OHPtCl}_2$ под действием HCl в первую очередь отщепляется молекула NH_2OH с образованием $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPtCl}$.

Дальнейший ход реакции определяется трансвлиянием внедрившейся в комплекс группы. В триамине $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPtCl}$ свойства двух молекул NH_3 на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$ координате существенно отличны от свойств третьей аминогруппы, расположенной в транс-положении к хлорогруппе, характеризующейся повышенной величиной трансактивности. Поэтому молекула амиака на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{Cl}$ координате более подвижна, чем на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$ и замещается под действием HCl с образованием транс-диамина $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. В растворах NH_3 связывается соляной кислотой в аммонийную соль, что исключает возможность протекания обратной реакции внедрения NH_3 во внутреннюю сферу $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ вместо хлорогруппы на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ координате, подвижной вследствие ее высокой трансактивности.

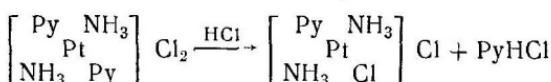
* Если комплекс содержит аддэнды a различной химической природы, то возможно образование двух геометрических изомеров.

Взаимодействие тетрамина с HCl останавливается на стадии образования *транс*-диамина, так как в *транс*-диаминодихлороплатине (II) единственно подвижной группой оказывается хлорогруппа на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ координате.

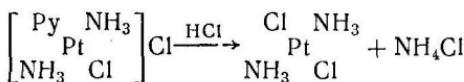
Таким образом, при расщеплении тетраминов, содержащих одинаковые молекулы амина, получается только один продукт. Рассмотрим, что происходит при переходе к тетрамминам, в состав внутренней сферы которых входят различные молекулы аминов. Соединения типа $[\text{Pt}a_3\text{B}_3]\text{X}_2$ изомеров не образуют. Их расщепление приводит к образованию двух веществ $a_2\text{X}_2\text{Pt}$ и $a\text{BX}_2\text{Pt}$. Комплексы типа $[\text{Pt}a_2\text{B}_2]\text{X}_2$, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Cl}_2$, известны в двух геометрически изомерных формах $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtX}_2$ и $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{PtX}_2$, которые взаимодействуют с соляной кислотой по-разному. Вещество *цикло*-строения $(\text{NH}_3\text{Py})_2\text{PtX}_2$ при этом образует только одно соединение $\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}$.

Расщепление $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PtCl}_3$ может происходить двумя способами.

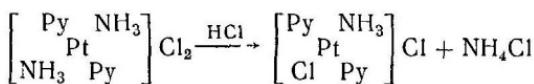
Вначале может отщепиться молекула пиридина



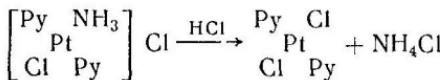
Затем в силу высокой величины трансактивности галогенов и небольшого трансвлияния аминов образуется *транс*-диаминодихлорплатина (II)



Первой может отщепиться и молекула аммиака:



Тогда окончательным продуктом реакции будет *транс*-дипиридинодихлорплатина (II)

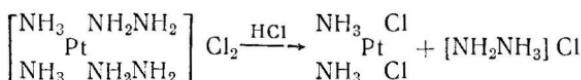


Так как выделяющийся из внутренней сферы аммиак полнее связывается соляной кислотой, чем пиридин, в силу его более высоких основных свойств, реакция приблизительно на 2/3 протекает в сторону образования дипиридиносоединения и только на 1/3 — в сторону получения $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$. Таковы наблюдаемые явления для соединений, содержащих во внутренней сфере молекулы аминов, характеризующихся приблизительно одинаковой прочностью связи с центральным атомом.

Рассмотрим случай, когда молекулы одного амина связаны с Pt (II) прочнее, чем молекулы другого. Так, прочность связи Pt (II)—NH₂OH существенно меньше, чем прочность связи Pt (II)—NH₃. Поэтому при действии HCl на (NH₃)₂(NH₂OH)₂PtCl₂ реакция протекает почти целиком в сторону образования *транс*-диамминихлороплатины (II). Соединение (NH₂OH)₂Cl₂Pt получается в очень малых количествах. Наконец, различие в подвижности аминов, координированных двухвалентной платиной, может быть настолько велико, что расщепление смешанного тетрамина идет не по *транс*-, а по *цис*-типу.

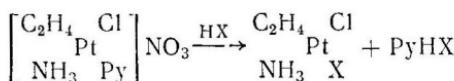
Это различие в подвижностях внутрисферных заместителей может быть связано со следующими обстоятельствами.

1. При малой величине трансактивности входящих во внутреннюю сферу аминов аномальный ход *реакции Иергенсена* может быть обусловлен малой прочностью связи с центральным атомом одного из аминов. Например, расщепление (NH₃NH₂NH₂)₂PtCl₂ идет только по *цис*-типу:



Аналогичные соотношения наблюдаются для соединений с нитрилами.

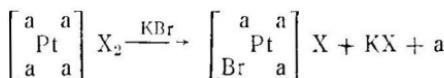
2. Другой причиной отступления от правила Иергенсена может служить высокая величина трансвлияния одного из входящих во внутреннюю сферу молекул заместителя. Например, расщепление триамина C₂H₄PyNH₃ClPtNO₃ также идет по *цис*-типу:



3. Иногда прочность связи сильнотрансвлияющего аддента оказывается настолько велика, что тетрамин не подвергается расщеплению вовсе. Это наблюдается для [Thio₄Pt]Cl₂, где Thio — молекула тиомочевины.

4. *Транс*-расщепление тетраминов может быть вызвано также нагреванием их растворов с некоторыми солями. Например, при действии на раствор [a₄Pt]X₂ бромистого или иодистого калия образуются соответственно a₂Br₂Pt и a₂I₂Pt. Нагревание же [a₄Pt]X₂ с KCl не вызывает *транс*-расщепления этих соединений.

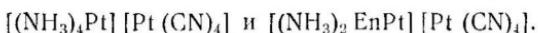
Взаимодействие солей с тетраминами сопровождается сдвигом pH раствора в щелочную область за счет щелочной реакции освободившегося амина



Если реакцию проводить с кислотой, то выделяющийся амин связывается избытком кислоты.

Когда анион взятой соли склонен к образованию неионогенных связей с Pt (II) (как это имеет место для I и Br) и его трансвлияние велико, то молекула а оказывается подвижной и легко замещается на кислотный остаток этой соли несмотря на присутствующий в растворе избыток амина а. Хлор обладает меньшим трансвлиянием, чем Br и I, и поэтому образования диамина $a_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ при взаимодействии $a_4\text{PtCl}_2$ с KCl не происходит.

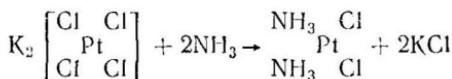
Если кислотный остаток примененной для расщепления соли имеет выраженную тенденцию к образованию неионогенных связей с двухвалентной платиной повышенной прочности, то приведенная реакция не останавливается на стадии образования диамина, а протекает дальше вплоть до тетрацидосоединения. Образавшийся $[\text{PtX}_4]^{2-}$ ион с избытком $[a_4\text{Pt}]^{2+}$ может дать мало растворимое соединение $[a_4\text{Pt}][\text{PtX}_4]$. Это происходит в случае цианогруппы, для которой вообще известны соединения с двухвалентной платиной. Например, $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ и даже $[(\text{NH}_3)_2\text{EnPt}]\text{Cl}_2$, содержащий циклическую группировку, стабилизирующую комплекс, при действии KCN образуют



§ 2. ПРАВИЛО ПЕИРОНЕ

При действии аминов на хлоро-, бромо- и многие другие ацидосоединения двухвалентной платины образуются диаммины *цис*-строения вне зависимости от природы амина.

Например:



Известно, что многие кислотные остатки обладают в соединениях двухвалентной платины повышенным трансвлиянием, в то время как молекулы аминов — пониженным. Это приводит к тому, что ацидогруппы X в комплексе $[\text{PtX}_4]^{2-}$ оказываются лабильными. Поэтому при взаимодействии с амином сначала образуетсяmonoамин $[\text{aX}_3\text{Pt}]^-$. В этом соединении три X-группы не являются равноценными — две из них (на X—Pt—X координате) лабильны, тогда как третья (на X—Pt—а координате) инертна вследствие малой величины трансвлияния аминов. Дальнейшему замещению подвергается X-группа на X—Pt—X координате. При этом единственным продуктом реакции является *цис*-диамин $(\text{aX})_2\text{Pt}$. Если амины не обладали бы трансвлиянием или связь Pt—X была бы такой прочной, что не размыкалась бы под действием заместителя, то реакция остановилась бы на этой стадии и

получение три- и тетрамминов оказалось невозможным. Однако в действительности X-группы на а—Pt—X координатах обладают заметной подвижностью и реакция замещения проходит дальше до три- и тетрамминов.

Иная картина наблюдается при взаимодействии солей типа K_2PtX_4 с аддендами повышенной трансактивности, например с тиомочевиной.

Действие тиомочевины (Thio) на K_2PtCl_4 приводит через стадию *транс*- $Thio_2Cl_2Pt$ к тетратиомочевинному соединению $Thio_4PtCl_2$. При этом, как и в случае аммиачных соединений, сначала происходит замещение одной хлорогруппы в молекуле K_2PtCl_4 на молекулу Thio. В образовавшемся комплексе $ThioClCl_2PtCl$ из трех хлорогрупп наибольшей подвижностью обладает Cl на Thio—Pt—Cl координате вследствие ее более высокого трансвлияния по сравнению с хлорогруппой. Поэтому образуется не *цис*-($ThioCl$)₂Pt, а его *транс*-изомер. Однако в *транс*- $Thio_2Cl_2Pt$ обе хлорогруппы подвижны и легко замещаются на тиомочевину

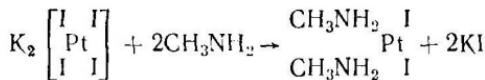


Соединение $Thio_3ClPtCl$ содержит легко подвижный атом Cl на Thio—Pt—Cl координате. Конечным продуктом реакции K_2PtCl_4 с Thio является $Thio_4PtCl_2$.

Аналогичные соотношения наблюдаются при взаимодействии солей типа K_2PtX_4 с замещенными сульфидами, арсинами, стибинами и т. п., обладающими повышенной трансактивностью. При действии третичных фосфинов на соединения K_2PtI_4 или $K_2Pt(NO_2)_4$ образуются *транс*-изомеры, например, $\{ (CH_3)_3P \}_2I_2Pt$, тогда как при взаимодействии с K_2PtBr_4 или K_2PtCl_4 (бромо- и хлорогруппы характеризуются более низким трансвлиянием, чем иодогруппы) — $\{ (CH_3)_3P \}_4Pt[PtCl_4]$. Эти отступления от правила Пейроне становятся очевидными при рассмотрении их с позиций закономерности трансвлияния.

Другого типа отступления наблюдаются для цианоплатинита. CN-группа в соединениях Pt (II) обладает высокой степенью ковалентности связи Pt—CN. Поэтому, несмотря на повышенное трансвлияние CN-группы, $K_2Pt(CN)_4$ не реагирует с аминами.

Не объясненная до сих пор аномалия наблюдается для метиламина. Хлороплатинит калия при взаимодействии с метиламином образует хлороплатинит тетраметиламинплатины [$(CH_3NH_2)_4Pt][PtCl_4]$. Действие же CH_3NH_2 на иодоплатинит проекает в соответствии с правилом Пейроне



Взаимодействие соединений K_2PtX_4 с этиленом и другими непредельными соединениями приводит к внедрению во внутрен-

Правило Пейроне и отступления от него

Реакции, протекающие в соответствии с правилом Пейроне

Реагенты	NH ₂ OH	NH ₃	Py	C ₂ H ₅ NH ₂
K ₂ PtCl ₄	(NH ₂ OHCl) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	(PyCl) ₂ Pt	(C ₂ H ₅ NH ₂ Cl) ₂ Pt
K ₂ PtCl ₃ NO ₂	Не изучено	NH ₃ ClNH ₃ NO ₂ Pt	PyClPyNO ₂ Pt	Не изучено
(NO ₂ Cl) ₂ PtK ₂	Не изучено	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	(PyNO ₂) ₂ Pt	(C ₂ H ₅ NH ₂ NO ₂) ₂ Pt
K ₂ Pt(NO ₂) ₄	Не изучено	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	(PyNO ₂) ₂ Pt	(C ₂ H ₅ NH ₂ NO ₂) ₂ Pt
K ₂ Pt(SCN) ₄	Не изучено	(NH ₃ SCN) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено

Отступления от правила Пейроне

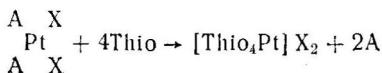
Реагенты	CH ₃ NH ₂	Thio	R ₃ P, где R—CH ₃ , C ₂ H ₅
K ₂ PtCl ₄	[Pt(CH ₃ NH ₂) ₄] [PtCl ₄]	[Thio ₄ Pt] Cl ₂	[(R ₃ P) ₄ Pt] [PtCl ₄]
K ₂ PtI ₄	(CH ₃ NH ₂ I) ₂ Pt*	Не изучено	<i>транс</i> -(R ₃ P) ₂ I ₂ Pt
K ₂ Pt(NO ₂) ₄	(CH ₃ NH ₂ NO ₂) ₂ Pt*	Не изучено	<i>транс</i> -(R ₃ P) ₂ (NO ₂) ₂ Pt

* Реакция протекает в соответствии с правилом Пейроне.

нюю сферу комплекса двухвалентной платины не двух, а только одной молекулы непредельного углеводорода. Из трех атомов Cl в солях типа Цейзе K[PtC₂H₄X₃] наибольшей подвижностью из-за высокой величины трансактивности углеводородов с двойной или тройной связями обладает Cl на C₂H₄—Pt—Cl координате. Последний замещается с образованием *транс*-диацидосоединений на молекулы аминов (NH₃ или Py) (табл. 22).

§ 3. ПРАВИЛО КУРНАКОВА

Правило Курнакова относится к взаимодействию различных соединений двухвалентной платины с тиомочевиной. Оказалось, что *цис*-диамины, включая некоторые циклические соединения, реагируют с тиомочевиной по уравнению



тогда как в случае *транс*-диамминов в тех же условиях получаются диаминдитиомочевинные соединения. Такой механизм реакции обусловлен высокой трансактивностью тиомочевины (табл. 23).

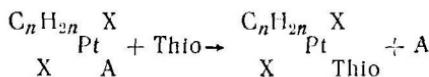
Таблица 23

Правило Курнакова и отступления от него

Пары изомеров, реагирующие с тиомочевиной	Продукты реакции
Реакции, протекающие в соответствии с правилом Курнакова	
(NH ₃ Cl) ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Thio ₂ PtCl ₂
(PyCl) ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
Py ₂ Cl ₂ Pt	Py ₂ Thio ₂ PtCl ₂
Отступления от правила Курнакова	
C ₂ H ₄ CINH ₃ ClPt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ NH ₃ Cl ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ BrNH ₃ BrPt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ NH ₃ Br ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ INH ₃ IPt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ NH ₃ I ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ ClPyClPt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ PyCl ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ BrPyBrPt	Thio ₄ PtCl ₂
C ₂ H ₄ PyBr ₂ Pt	Thio ₄ PtCl ₂
(R ₃ PBr) ₂ Pt	(R ₃ PThio) ₂ PtBr ₂ *
(R ₃ P) ₂ Br ₂ Pt	(R ₃ P) ₂ Thio ₂ Pt(Br) ₂
(R ₃ PI) ₂ Pt	(R ₃ PThio) ₂ PtI ₂
(R ₃ P) ₂ I ₂ Pt	(R ₃ P) ₂ Thio ₂ PtI ₂

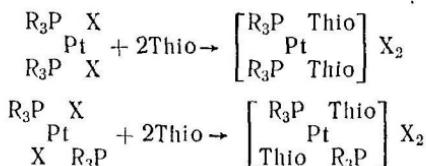
* R = CH₃ или C₂H₅

Отклонения от закономерности Курнакова наблюдаются для соединений, содержащих адденты, характеризующиеся высокой трансактивностью. Так, оба изомера $C_nH_{2n}AX_2Pt$ и $C_nH_{2n}XAXPt$ (где C_nH_{2n} — молекула непредельного углеводорода; А — NH_3 , Ру; Х — Br, Cl, I) дают при действии тиомочевины тетратиомочевинные комплексы. Причина этого кроется в большей по сравнению с C_nH_{2n} величине трансвлияния тиомочевины. Вследствие высокой трансактивности C_nH_{2n} группы Х на координате $C_nH_{2n}-Pt-X$ характеризуются выраженной лабильностью, в то время как *транс*-диамины содержат чистую А—Pt—А координацию. Поэтому при взаимодействии по уравнению:



сначала получается соединение $C_nH_{2n}ThioX_2Pt$, содержащее лабильный непредельный углеводород в *транс*-положении к сильно трансактивной тиомочевине. Этот процесс сопровождается замещением Х-групп, где Х—Cl, Br, I, на молекулы тиомочевины. Поэтому процесс замещения легко протекает с образованием $Thio_4PtX_2$.

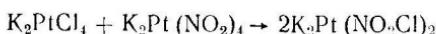
Отклонения от правила Курнакова наблюдаются также в случае соединений, содержащих замещенные фосфины, арсины и т. п., в ряду трансвлияния стоящие перед группой Thio. Как *цикло*-, так и *транс*-изомеры этих веществ дают дитиомочевинные соединения:



R_3P -группы характеризуются большей величиной трансвлияния по сравнению с тиомочевиной. Вследствие высокой прочности связи ряд соединений диаминового типа вообще не реагирует с тиомочевиной. К ним относятся этилендиаминдицианоплатина и некоторые другие комплексные цианиды.

§ 4. РЕАКЦИИ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Везе нашел, что в растворах, содержащих смесь эквимолярных количеств $K_2Pt(NO_2)_4$ и K_2PtCl_4 нацело и почти с ионной скоростью происходит образование хлоронитросоединения



В последующих работах было установлено, что эта реакция имеет общий характер и протекает в растворах соединений, содержащих NO_2 —Pt— NO_2 , Cl —Pt— Cl , SCN —Pt— SCN и т. п. координаты (табл. 24).

Таблица 24

Реакции совместной кристаллизации комплексных соединений Pt (II)

Исходные вещества	Продукт реакции
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	K_2PtCl_4
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	K_2PtBr_4
$(\text{NH}_3)_2\text{X}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{X}_2\text{Pt}$
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	EnCl_2Pt
$\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}$	$\text{NH}_3\text{PyBr}_2\text{Pt}$
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2\text{Pt}$
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$	K_2PtCl_4
	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2\text{Cl})_2$
	$\text{K}_2\text{PtBr}(\text{NO}_2)_3$ или
	$\text{K}_2\text{PtBr}_2(\text{NO}_2)_2^*$
	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{X})\text{Pt}$, где
	$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$
	$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{XNO}_2\text{Pt}$, где
	$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$
	$\text{NH}_3\text{C}(\text{NH}_3\text{NO}_2)\text{Pt}^{**}$
	реакция не идет
	$\text{NH}_3\text{PyClBr}\text{Pt}$
	$(\text{NH}_3)_2\text{ClCN}\text{Pt}$
	—***

* В зависимости от соотношения количеств реагентов образуется монобромо- или дигромокомплекс.

** Реакция идет с трудом в силу *cis*-строения комплексов.

*** Реакция не идет вследствие высокой прочности связи Pt—CN.

В соответствии с принципами координационной теории Вернера заместители, находящиеся во внутренней сфере, должны обладать пониженной подвижностью, а следовательно, эти реакции не должны протекать в растворах.

С формальной точки зрения, характер связей обеих групп NO_2 или Cl -групп в каждом из этих соединений одинаков, а значит, и результат реакции не будет зависеть от характера связей.

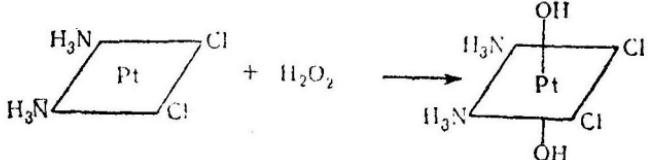
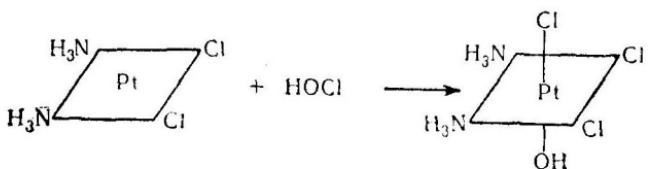
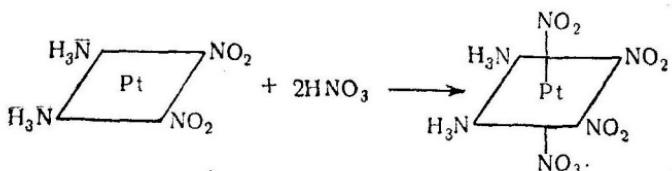
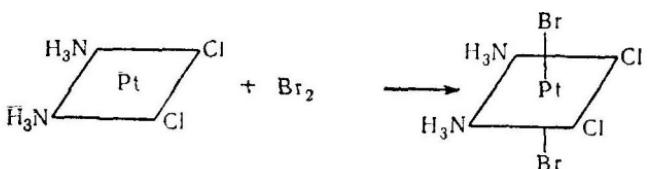
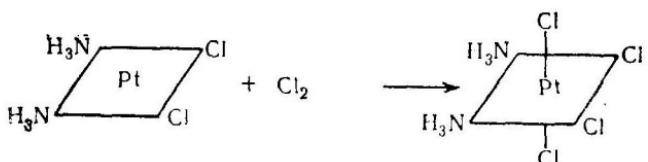
С позиций закономерности трансвлияния такого типа реакции не являются неожиданными, так как каждое из вступающих в реакцию соединений содержит подвижные группы на I—Pt—I и X—Pt—X координатах. В образовавшемся смешанном соединении подвижными оказывались группы только одного типа (например, группы X на X—Pt—I координатах).

Такого типа реакции обмена не есть специфическое явление, присущее нитросоединениям, это — следствие различного трансвлияния кислотных групп. Они не протекают при кристаллизации соединений, содержащих группы, характеризующиеся повышенной прочностью связи с Pt (II).

Например, совместная кристаллизация $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ и K_2PtCl_4 не приводит к образованию смешанного хлородицианопроизводного.

§ 5. ОКИСЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

При окислении большинства комплексных соединений двухвалентной платины образуются октаэдрически построенные соединения четырехвалентной платины. Образовавшиеся соединения Pt (IV) отличаются от исходных производных Pt (II) наличием третьей координаты, на концах которой располагаются аддены — производные молекулы окислителя. Например,



Продукты реакций окисления Pt (II) приводятся в табл. 25. Иногда в процессе окисления комплексов двухвалентной платины образуются сверхкомплексные соединения, содержащие эквимолярные количества исходного и окисленного вещества (см. стр. 227).

Таблица 25

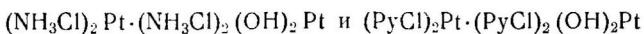
Окисление соединений двухвалентной платины

Окисляемое вещество	Продукты взаимодействия с окислителями		
	Cl ₂	Br ₂	HNO ₃
(NH ₃) ₄ PtCl	(NH ₃) ₄ Cl ₂ PtCl ₂	(NH ₃) ₄ Br ₂ PtCl ₂	(NH ₃) ₄ ClOH Pt(NO ₃) ₂
(NH ₃) ₄ Pt (NO ₃) ₂	(NH ₃) ₄ Cl ₂ PtCl ₂	(NH ₃) ₂ Br ₂ PtBr ₂	(NH ₃) ₄ NO ₂ NO ₃ Pt(NO ₃) ₂
(NH ₃) ₂ CINH ₃ PtCl	(NH ₃) ₂ CINH ₃ Cl ₂ PtCl	Не изучено	Не изучено
II (NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	Не изучено	(NH ₃) ₂ Cl ₂ NO ₂ NO ₂ Pt
GII (NH ₃ Cl) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ NO ₂ NO ₃ Pt
EnCl ₂ Pt	EnCl ₂ PtEnCl ₄ Pt	EnCl ₂ PtEnCl ₂ Br ₂ Pt	EnCl ₂ NO ₃ NO ₂ Pt
K ₂ PtCl ₄	K ₂ PtCl ₆	Смесь различных бромо-хлороплатинатов	K ₂ PtCl ₆
K ₂ Pt (NO ₂) ₄	(NO ₂) ₄ Cl ₂ PtK ₂	(NO ₂) ₄ Br ₂ PtK ₂	(NO ₂ NO ₃) ₃ PtK ₂
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ NO ₂ NO ₃ Pt
(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ NO ₂ NO ₃ Pt
(NH ₂ OH) ₂ Pt(OH) ₂	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	Не изучено	Не изучено
(NH ₂ OH) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	(NO ₂) ₂ Cl ₄ Pt(NH ₄) ₂	Не изучено	Не изучено
(NH ₂ OH) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	Не изучено	Не изучено

Продолжение

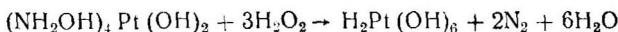
Окисляемое вещество	Продукты взаимодействия с окислителями		
	H ₂ O ₂	KMnO ₄	HCl
(NH ₃) ₄ PtCl ₂	(NH ₃) ₄ (OH) ₂ PtCl ₂	Не изучено	Не изучено
(NH ₃) ₄ Pt(NO ₃) ₂	(NH ₃) ₄ (OH) ₂ Pt(NO ₃) ₂	Не изучено	Не изучено
(NH ₃) ₂ CINH ₃ PtCl	(NH ₃) ₂ CINH ₃ (OH) ₂ PtCl ₂	Не изучено	Не изучено
I (NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ (OH) ₂ Pt	Не изучены	(NH ₃) ₂ Cl ₂ OHPt
II (NH ₃ Cl) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Pt (NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ ClOHPt
EnCl ₂ Pt	EnCl ₂ (OH) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено
K ₂ PtCl ₄	Cl ₄ (OH) ₂ PtK ₂	Не изучено	Не изучено
K ₂ Pt(NO ₂) ₄	(NO ₂) ₄ (OH) ₂ PtK ₂	Не изучено	Не изучено
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ (OH) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено
(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ (OH) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено
(NH ₂ OH) ₄ Pt(OH) ₂	H ₂ Pt(OH) ₆	Не изучено	Не изучено
(NH ₂ OH) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено	Не изучено
(NH ₂ OH) ₂ Cl ₂ Pt	Не изучено	Не изучено	Не изучено

Например, при нагревании EnCl_2Pt с хлором или EnBr_2Pt с бромом можно выделить молекулярные соединения $\text{EnCl}_2\text{Pt} \cdot \text{EnCl}_4\text{Pt}$ или $\text{EnBr}_2\text{Pt} \cdot \text{EnBr}_4\text{Pt}$. Аналогично взаимодействие $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ или $(\text{PyCl})_2\text{Pt}$ с H_2O_2 сначала приводит к веществам состава



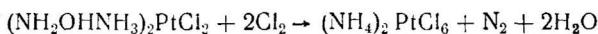
Соединения двухвалентной платины иногда содержат во внутренней сфере адденды, которые способны окисляться. В этих случаях процессы, протекающие при взаимодействии с окислителем, существенно осложняются.

Это относится, например, к гидроксиламиновым производным двухвалентной платины. Так, окисление перекисью водорода основания Александера $(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Pt}(\text{OH})_2$ идет по уравнению

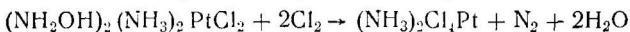


Основным продуктом реакции является не $(\text{NH}_2\text{OH})_4(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_2$ (выделить который вообще не удается), а гексагидроксоплатиновая кислота.

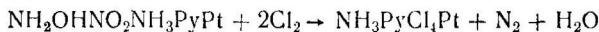
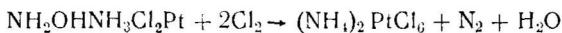
Окисление молекул гидроксиламина во внутренней сфере двухвалентной платины всегда сопровождается одновременным замещением на хлорогруппу аддента, находящегося в *транс*-положении к гидроксиламину. Например, *цис*-тетрамин $(\text{NH}_2\text{OHNH}_3)_2\text{PtX}_2$ при окислении хлором всегда дает хлорплатинат аммония



Окисление соответствующего *транс*-изомера идет по схеме



Аналогичные превращения наблюдаются для $\text{NH}_2\text{OHNH}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $\text{NH}_2\text{OHNO}_2\text{PyNH}_3\text{Pt}$



Миграция *транс*-гидроксиламинзаместителей происходит полностью и выделить гидроксиламинсоединения четырехвалентной платины, отличающиеся от исходных продуктов только наличием третьей дихлороокординаты, не удается. Окисление хлором нитро- и аминопроизводных, не содержащих во внутренней сфере гидроксиламина, никогда не сопровождается окислением этих азотсодержащих заместителей. Для сравнения в табл. 25 приведены продукты окисления хлором некоторых аминопроизводных. Для объяснения «аномального» хода реакций окисления гидроксиламиновых производных двухвалентной платины была выдвинута следующая гипотеза.

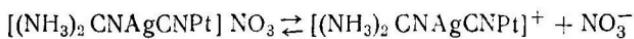
При окислении внутрисферной молекулы гидроксиламина, по-видимому, образуется промежуточное соединение, содержащее в качестве заместителя атом азота, непосредственно связанный с платиной. Атом азота, возможно, обладает настолько большим трансвлиянием, что ни одна находящаяся к нему в *транс*-положении связь не может оказаться сколько-нибудь прочной. Поэтому *транс*-заместитель моментально гидролизуется, замещаясь далее на Cl. *Цис*-заместители при окислении гидроксиламина не мигрируют. Эти данные показывают, что связь Pt—адденд «чувствует» не только наличие *транс*-заместителя, но и «отзывается» на процессы, идущие с его молекулой, т. е. обе диагонально расположенные связи представляют собой нечто целое. Подобные явления происходят и при окислении триаммина $[Pt(NH_3)_3SO_3]$, который при действии хлора дает *транс*-диамминтетрахлорид. Окисление хлором аммиачных комплексов двухвалентной платины может сопровождаться замещением атомов водорода аммиака в уже образовавшихся соединениях четырехвалентной платины. Например, при окислении $(NH_3)_3ClPtCl$ хлором образуется $[Pt(NH_3)_2Cl_2NCl_2Cl]$.

§ 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СВОЕМ СОСТАВЕ НЕДИССОЦИИРОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЫ СОЛЕЙ

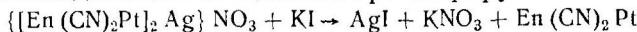
Класс этих соединений чрезвычайно ограничен. В большинстве случаев они образуются при взаимодействии комплексов, содержащих инертные группы, склонные к образованию мало-растворимых соединений с некоторыми катионами.

При взаимодействии, например, $(NH_3SCN)_2Pt$ с $AgNO_3$ образуется $[NH_3SCNNH_3SCNAgPt]NO_3$. Роданогруппа в $(NH_3SCN)_2Pt$ находится в *транс*-положении к слаботрансвлияющей аминогруппе, а потому инертна. С другой стороны, роданогруппа координируется ионом одновалентного серебра. Поэтому образовавшийся комплекс обладает значительной устойчивостью.

Свойство давать производные, содержащие недиссоциированные молекулы соли AgX , особенно характерно для комплексных цианидов. Довольно многочисленный класс таких сверхкомплексных соединений был синтезирован в последнее время. Сюда относятся $[(NH_3)_2NO_2CNAgPt]NO_3$, $[(NH_3)_2CNAgCNPt]NO_3$, $[En(CN)_2Pt]_2Ag\}$ NO_3 , получающиеся при взаимодействии $(NH_3)_2NO_2CNPt$, $(NH_3)_2(CN)_2Pt$, $En(CN)_2Pt$ с $AgNO_3$ соответственно. В растворе эти соединения диссоциируют (как показано измерение молекулярной электропроводности их растворов) преимущественно по схеме



Под действием галидов они выделяют осадки галидов серебра; при этом исходное цианосоединение регенерируется



Константы нестойкости этих соединений довольно велики и для $\{[\text{En}(\text{CN})_2\text{Pt}]_2\text{Ag}\} \text{NO}_3$ составляют $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-3}$.

§ 7. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Часто для синтеза комплексных соединений двухвалентной платины исходят из K_2PtCl_4 и используют реакции внутрисферного замещения, протекающие в соответствии с принципом трансвлияния.

Другая возможность для получения комплексных соединений — это восстановление соединений четырехвалентной платины (см. гл. VI).

В ряде случаев оказалось возможным, не разрывая связи центральный ион — адденд, путем «мягкого» воздействия изменить химическую природу заместителя. Например, при действии восстановителей на нитросоединения двухвалентной платины NO_2 -группа может восстанавливаться до NH_3 (табл. 26). В химии Pt (IV) для изменения природы аддена без разрыва связи центральный ион — адденд можно применять реакции окисления. Так как двухвалентная платина в этих условиях переходит в четырехвалентное состояние, использовать для этой цели реакции окисления комплексов Pt (II) не удается.

Таблица 26

Реакции восстановления аддендов во внутренней сфере
цинком в сернокислой среде

Восстанавливаемое вещество	Продукт восстановления*
$\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{Pt}^+$	$\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}^{2+}$
$(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}^+$	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$
$\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}^{2+}$
$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$
$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+} \text{ **}$
$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}^{***}$	Смесь $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}^+$ и $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	$(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}^+$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}^+$, $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$
$(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Pt}^+$	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$
$(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$
$(\text{NH}_2\text{OHNO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$
$(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}^+$, $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$, $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}^{+****}$

* Образующийся комплексный катион переводится в осадок при действии K_2PtCl_4 .

** При восстановлении $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2$ мононитросоединения не удается выделить.

*** Как восстановитель применялся цинк в уксусно-серной кислоте.

**** При восстановлении $(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ динитродиамминплатину (II) выделить не удалось.

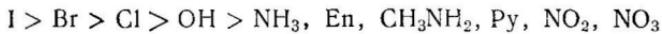
ГЛАВА VI

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

§ 1. ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ТРАНСВЛИЯНИЯ В ХИМИИ Pt (IV)

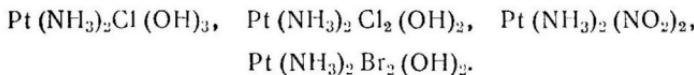
Закономерность трансвлияния, впервые сформулированная для комплексов Pt (II), оказалась справедливой и для соединений Pt (IV). Положение заместителей в ряду трансактивности для четырехвалентной платины оказывается несколько иным по сравнению с двухвалентной.

В целом порядок изменения трансвлияния заместителей в соединениях четырехвалентной платины следующий:



Положение F, CN, SCN, CO₃ и других групп в ряду трансактивности в соединениях четырехвалентной платины не охарактеризовано.

В соответствии с местом в ряду трансвлияния группы, находящиеся в *транс*-положении к слаботрансвлияющим аддендам, обладают выраженной инертностью. Например, бромо-, хлоро-, гидроксо-, нитро-, аммино- и другие группы, находящиеся в *транс*-положении к OH-группе не обмениваются на NH₃, NO₂ или какие-нибудь другие заместители. Это видно из табл. 27 и 28, в которых приведены продукты реакций изомеров Pt(NH₃)₂(OH)₄,



Аналогичными свойствами обладают группы, находящиеся в *транс*-положении к NO₂. Так, хлорогруппа на Cl—Pt—NO₂ координате в соединениях (NH₃)₂(NO₂Cl)₂Pt (табл. 29) и K₂Pt(NO₂Cl)₃ не осаждается нитратом серебра, не вступает в реакцию внутрисферного замещения с NH₃.

Следствием низкой трансактивности NO₂-группы, по-видимому, является трудность получения соединений четырехвалентной платины, содержащих NO₂—Pt—NO₂ координату, если эта координата не существует в исходных соединениях Pt (II).

Таблица 27

Химические свойства изомеров аминогидроксокомплексов Pt (IV)

122

Формулы аминогидроксо-соединений Pt (IV)	Продукты взаимодействия с реагентами		
	H ₂ C ₂ O ₄	NH ₃	NH ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃
(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	Не реагирует	Не изучено
(NH ₃ OH) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	Не реагирует	Не изучено
(NH ₃) ₂ (OH) ₂ ClOH Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	Не реагирует	Не изучено
NH ₃ OH NH ₃ Cl (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	Не реагирует	Не изучено
(NH ₃) ₂ Cl ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	Реакция протекает медленно, продукт реакции не выделен	(NH ₃) ₅ ClPtClCO ₃
(NH ₃) ₂ (ClOH) ₂ Pt	Смесь (NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt и (NH ₃) ₂ OHClPt	(NH ₃) ₂ (NH ₃ Cl) ₂ Pt (OH) ₂	Не изучено
(NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	Не взаимодействует	[Pt (NH ₃) ₄ Cl ₂] Cl ₂
(NH ₃) ₂ Cl ₂ OHClPt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NH ₃ Cl) ₂ PtCl ₂	Не изучено
(NH ₃ Cl) ₂ ClOH Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	(NH ₃) ₅ ClPtCl ₃	Не изучено

Продолжение

Формулы аминогидроксо- соединений Pt (IV)	Продукты взаимодействия с реагентами		
	NaNO ₂	KBr	AgNO ₃
(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	Не реагирует	Не изучено	Не реагирует
(NH ₃ OH) ₂ (OH) ₂ Pt	Не реагирует	Не изучено	Не реагирует
(NH ₃) ₂ (OH) ₂ ClOH Pt	(NH ₃) ₂ ClNO ₂ (OH) ₂ Pt	Не изучено	Медленное осаждение AgCl
NH ₃ OHNH ₃ Cl(OH) ₂ Pt	Не реагирует	Не изучено	Медленное осаждение AgCl
(NH ₃) ₂ Cl ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ ClNO ₂ (OH) ₂ Pt или (NH ₃) ₂ Cl ₂ (NO ₂) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (ClOH) ₂ Pt	Не взаимодействует	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt	Не взаимодействует	(NH ₃ Br ₂) ₂ (OH) ₂ Pt	Pt(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (OH) ₂
(NH ₃) ₂ Cl ₂ OHClPt	(NH ₃) ₂ (NO ₂ Cl) ₂ Pt	Не изучено	(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ ClOH Pt	(NH ₃ Cl) ₂ ClNO ₂ Pt	Не изучено	(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ (OH) ₂ Pt

Продолжение

Формулы аминогидроксо-съединений Pt (IV)	Продукты взаимодействия с реагентами		
	HCl	HBr	HNO ₃
(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₄ Pt
(NH ₃ OH) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Br) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃ NO ₃) ₂ (NO ₃) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (OH) ₂ ClOH Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₂ BrClPt и (NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	Не изучено
I24 NH ₃ OHNH ₃ Cl(OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Br)NH ₃ ClBr ₂ Pt	Не изучено
(NH ₃) ₂ Cl ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ (NO ₃) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (ClOH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (BrCl) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (ClNO ₃) ₂ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ (NO ₃) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ Cl ₂ OHHCl Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	Смесь (NH ₃) ₂ Cl ₂ Br ₂ Pt и (NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ ClNO ₃ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ ClOH Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ ClNO ₃ Pt

Таблица 28

Химические свойства геометрических изомеров диамминдибромодигидроксоплатины (IV)

Формулы изомеров	Продукты взаимодействия с реагентами		
	NH ₃	NaNO ₂	KCl
(NH ₃) ₂ Br ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₄ (OH) ₂ PtBr ₂	Смесь (NH ₃) ₂ BrOH(NO ₂) ₂ Pt и (NH ₃) ₂ Br(NO ₂) ₃ Pt	(NH ₃) ₂ BrCl(OH) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (BrOH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NH ₃ Br) ₂ Pt(OH) ₂	Не изучено	Не изучено
(NH ₃ Br) ₂ (OH) ₂ Pt	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
(NH ₃ OH) ₂ Br ₂ Pt	(NH ₃ OH) ₂ (OH) ₂ Pt	Pt(NH ₃) ₂ (OH) ₂ (NO ₂) ₂	(NH ₃ OH) ₂ BrClPt

Продолжение

Формулы изомеров	Продукты взаимодействия с реагентами			
	AgNO ₃	HNO ₃	HCl	HI
(NH ₃) ₂ Br ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ BrNO ₃ (NO ₃) ₂ Pt	Смесь (NH ₃) ₂ Br ₂ Cl ₂ Pt и (NH ₃) ₂ BrClCl ₃ Pt	(NH ₃) ₂ I ₄ Pt
(NH ₃) ₂ (BrOH) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
(NH ₃ Br) ₂ (OH) ₂ Pt	Pt(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (OH)	(NH ₃ Br) ₂ (NO ₃) ₂ Pt	(NH ₃ Br) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₄) ₂ [PtI ₆]
(NH ₃ OH) ₂ Br ₂ Pt	Pt(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (OH) ₂	(NH ₃ NO ₂) ₂ BrNO ₃ Pt	Смесь (NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt и (NH ₃ Cl) ₂ BrClPt	(NH ₄) ₂ [PtI ₆]

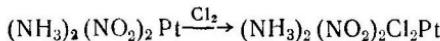
Химические свойства изомеров диамминдинитродихлороплатины (IV)

Формулы изомеров	Продукты реакций с реагентами		
	AgNO ₃	NaNO ₃	NH ₃
(NH ₃ NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ CIOHPt	(NH ₃ NO ₂) ₂ CINO ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ CINH ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt	Гидроксосоединение не выделено	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ NO ₂ ClPt	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ NH ₂ ClPt
(NH ₃) ₂ (NO ₂ Cl) ₂ Pt	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
(NH ₃ Cl) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	—	Не реагирует	Не реагирует
NH ₃ CINH ₃ NO ₂ CINO ₂ Pt	Гидроксосоединение не выделено	Не реагирует	Не реагирует

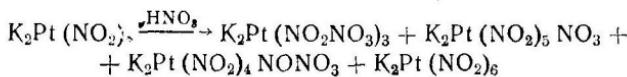
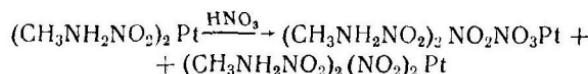
Продолжение табл. 29

Формулы изомеров	Продукты реакций с реагентами		
	KI	Et _n	H ₂ C ₂ O ₄
(NH ₃ NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ NO ₂) ₂ I ₂ Pt	Не реагирует	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃) ₂ NO ₂ I ₂ Pt	Не реагирует	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (NO ₂ Cl) Pt	—	—	Смесь (NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt и (NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	—	Не реагирует	—
NH ₃ CINH ₃ NO ₂ CINO ₂ Pt	—	Не реагирует	NH ₃ NO ₂ NH ₃ ClPt с примесью других продуктов

Так, выделить изомер $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ можно в результате окисления динитриодиамминплатины (II) хлором

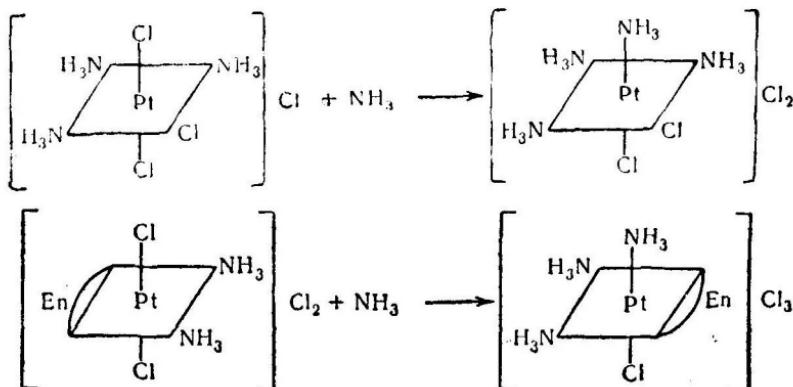


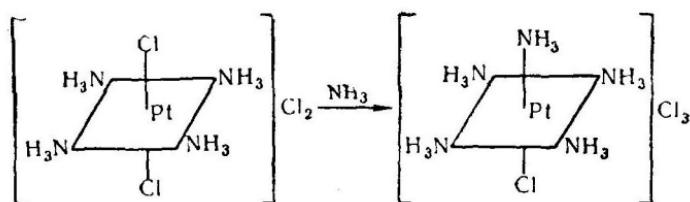
А синтез $(\text{NO}_2)_6\text{PtK}_2$ или $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ представляет значительные трудности, так как эти вещества не образуются при реакциях внутрисферного замещения. Единственно возможным методом их синтеза явилось окисление соответствующих соединений двухвалентной платины азотной кислотой в особых условиях.



Из уравнений реакций видно, что выход *транс*-динитросоединений существенно уменьшается вследствие образования значительных количеств примесей.

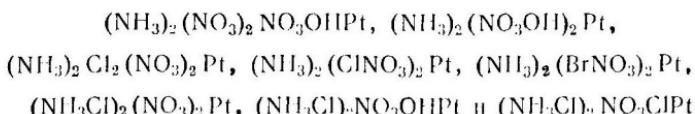
Как и следует из приведенного ряда трансвлияния оба соединения $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_6$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$ чрезвычайно инертны. Метиламиносоединение не реагирует ни с веществами щелочной (NH_3 , KOH) или кислой (HCl , HNO_3) природы, ни нейтральными заместителями (H_2O), гексанитрит не взаимодействует с NH_3 или KI . С другой стороны, вследствие высокой трансактивности галогенов (повышающейся в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) группы X на $\text{X}-\text{Pt}$ — галоген координат обладают высокой реакционной способностью. Так, в *транс*-дигалогенопроизводных галогеногруппа легко замещается на NH_3 , NO_2 и т. п. Так, $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{Cl}_2\text{PtCl}$ или $\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PtX}_2$ и $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ при взаимодействии с NH_3 сравнительно легко образуют *цикло*-тетраммины или пентаммин.





Следствием высокой величины трансактивности галогенов является неустойчивость галидов галогенопентамминов $[Pt(NH_3)_5X]I_3$ или $En(NH_3)_3ClPtI_3$ ($X = Cl, Br, I$). Пентаммионидоплатинат при действии KCl на холода переходит в $Pt(NH_3)_4ClPtCl_2$. Реакция образования пентаммина $En(NH_3)_3ClPtX_3$ обратима; равновесие этой реакции легко смещается в сторону образования тетраммина при добавлении KCl . $(NH_3)_5ClPtCl_3$ при добавлении KI тут же переходит в $(NH_3)_4I_2PtI_2$. Характерно, что изменений на $NH_3-Pt-NH_3$ координатах указанных соединений не происходит, что рассматривается как подтверждение низкой величины трансвлияния аминогруппы. Этим и объясняется, в частности, высокая устойчивость гексамминов в отношении реакций внутрисферного замещения.

Присутствие в молекуле координационного соединения аддендов, обладающих высокой трансактивностью способствует увеличению ионогенности связи центральный атом — адденд, а, следовательно, и увеличению лабильности внутрисферных групп. В некоторых соединениях, содержащих адденды X, характеризующиеся высокой лабильностью, связь центральный ион — адденд X может носить настолько выраженный ионный характер, что увеличение ионогенности этой связи за счет высокого трансвлияния адденда Y на координате X — центральный ион — Y заметно не оказывается на величине подвижности заместителя X. В этих соединениях могут наблюдаться кажущиеся отклонения от закономерности трансвлияния. К ним относятся комплексы, содержащие нитрато-, сульфато- и перхлоратогруппы, образующие с платиной (IV) связь через кислород, например:



(табл. 30, 31).

Вследствие высокой степени ионогенности связи $Pt-NO_3$ в водном растворе NO_3^- подвергаются гидролитическому отщеплению с образованием аквасоединений:

Химические свойства нитратосоединений (транс-диамминоряд) четырехвалентной платины

Формулы соединений	Продукты взаимодействия с реагентами	
	NH ₃	Pt
(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₃ OHPt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt
(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt
(NH ₃) ₂ Cl ₂ (NO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₅ ClPt(NO ₃) ₂ Cl	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt(OH)PtNO ₃
(NH ₃) ₂ (CINO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (CINH ₃) ₂ Pt(NO ₃) ₂	(NH ₃) ₂ (CIPt) ₂ Pt(NO ₃) ₂
(NH ₃) ₂ (BrNO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (BrNH ₃) ₂ Pt(OH) ₂	Не изучено

Продолжение

Формулы соединений	Продукты взаимодействия с реагентами		
	NaOH	MeCN (где Me = K, Na)	NaNO ₂
(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₃ OHPt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	Не изучено
(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (OH) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (NO ₂ OH) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ Cl ₂ (NO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₂ (OH) ₂ Pt	Не изучено	Не изучено
(NH ₃) ₂ (CINO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (ClOH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (CN) ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (CINO ₂) ₂ Pt
(NH ₃) ₂ (BrNO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (BrOH) ₂ Pt	Не изучено	(NH ₃) ₂ (BrNO ₂) ₂ Pt

Продолжение

Формулы соединений	Продукты взаимодействия с реагентами		
	KCl	KBr	HCl
(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₃ OHPt	Не изучено	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt
(NH ₃) ₂ (NO ₃ OH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (ClOH) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt
(NH ₃) ₂ Cl ₂ (NO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt
(NH ₃) ₂ (CINO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt
(NH ₃) ₂ (BrNO ₃) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ (BrCl) ₂ Pt	(NH ₃) ₂ Br ₄ Pt	(NH ₃) ₂ (BrCl) ₂ Pt

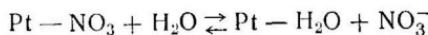
Таблица 31

Химические свойства нитратосоединений четырехвалентной пластины (цис-диамминоряд)

Формулы соединений	Продукты взаимодействия с реагентами		
	KCl	HCl	KBr
(NH ₃ Cl) ₂ (NO ₃ OH)Pt	(NH ₃ Cl) ₂ ClOH Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ CINO ₃ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ Br ₂ Pt
(CH ₃ NH ₂ NO ₂) ₂ NO ₂ NO ₃ Pt	Не изучено	(CH ₃ NH ₂ NO ₂) ₂ NO ₂ Cl Pt	Не изучено

Продолжение

Формулы соединений	Продукты взаимодействия с реагентами		
	NH ₃	NaNO ₂	NaOH
(NH ₃ Cl) ₂ (NO ₃ OH)Pt	(NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt	(NH ₃ Cl) ₂ NO ₂ OH Pt	(NH ₃ Cl) ₂ (OH) ₂ Pt
(NH ₃ Cl) ₂ CINO ₃ Pt	(NH ₃ Cl) ₃ PtNO ₃	(NH ₃ Cl) ₂ NO ₂ Cl Pt	Смесь продуктов
(CH ₃ NH ₂ NO ₂) ₂ NO ₂ NO ₃ Pt	Смесь продуктов	Не изучено	(CH ₃ NH ₂ NO ₂) ₂ NO ₂ OH Pt



В аквасоединении молекула H_2O может подвергаться превращениям двух типов:

замещению на Cl, Br и другие присутствующие в растворе группы;

расщеплению с образованием гидроксосоединения



Замещение внутрисферных аквагрупп происходит довольно быстро, даже если они находятся в *транс*-положении к слаботрансвлияющим аддендам. Поэтому в нейтральной или кислой среде, т. е. в условиях, благоприятствующих образованию и существованию аквасоединений, реакции замещения протекают легко. Из табл. 30 и 31 видно, что нитратогруппа обменивается на хлоро-, бромо-, иodo- или нитрогруппу вне зависимости от величины трансвлияния противолежащего NO_3^- -группе аддента. Выделенные вещества формально можно рассматривать как продукты взаимодействия нитратопроизводных с KCl , KBr и т. д., тогда как по существу в реакцию с галидами или нитритом натрия вступают аквасоединения.

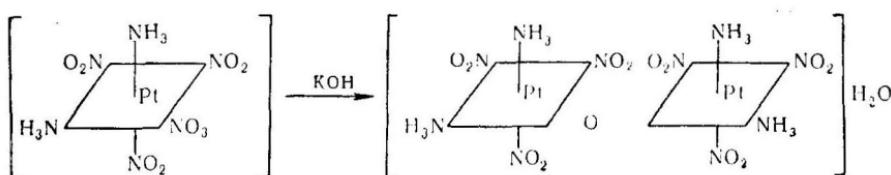
Более сложная картина наблюдается при взаимодействии нитратосоединений с веществами, растворы которых имеют щелочную реакцию (NH_3 , Py, KCN). Состав образующихся при этом продуктов зависит от соотношения скоростей реакций замещения аквагруппы и скорости перехода аквасоединения в гидроксоформу.

Как для соединений *цикло*-диамминоряда, так и для *транс*-диамминов характерно усиление тенденции к гидролизу по мере уменьшения величины трансвлияния аддента, находящегося в *транс*-положении к гидроксогруппе. Например, нитратогруппа на NO_3^- — $\text{Pt} - \text{NO}_3$ координате отличается очень высокой подвижностью как в соединениях *транс*-, так и в соединениях *цикло*-диамминорядов. Например, $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ гидролизуется под действием водяных паров воздуха, а при взаимодействии с пиридином или NH_3 легко переходит в $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$. Хлоронитратосоединение $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{ClNO}_3\text{Pt}$ не успевает гидролизоваться в щелочной среде амиака и при взаимодействии с его раствором образует триамминосоединение. *Транс*-диаммин $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ при действии амиака гидролизуется, тогда как соответствующее хлоронитратосоединение в этих условиях дает тетраммин $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$.

Нитратогруппа, находящаяся в *транс*-положении к слабо трансвлияющей гидроксогруппе легко подвергается реакции гидролиза; например $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3\text{OH})_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_3\text{OH}\text{Pt}$ переходят соответственно в тетра- и дигидроксосоединения при

взаимодействии не только с NaOH , но и с менее выраженными щелочными агентами — пиридином и аммиаком.

В соединениях, содержащих галоген — $\text{Pt}-\text{NO}_3$ координату скорости реакции замещения намного превышает скорость реакции гидролиза, следствием чего является образование тетраминсоединения при взаимодействии с пиридином или аммиаком (изомер $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ при действии пиридина образует пиридингидроксосоединение). При реакции хлоронитратосоединений, например $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{NO}_3\text{Pt}$, со щелочами образуются соединения, содержащие оксомостики.



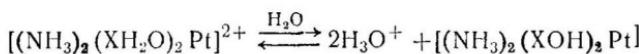
В этом случае скорость реакции гидролиза становится сравнимой по величине со скоростью реакции образования оксосоединений. Оловые соединения, образующиеся при омылении щелочью хлоронитратосоединений, по-видимому, незначительно полимеризованы, так как они не содержат смелообразных продуктов и достаточно легко выделяются из раствора.

Скорость реакции гидролиза бромнитратосоединений еще ниже.

Так, степень образования оловых мостиков при взаимодействии со щелочами *транс*-бромонитратосоединений (например, $(\text{NH}_3)_2(\text{Br}\text{NO}_3)_2\text{Pt}$), по-видимому, значительно выше, чем у хлоронитратокомплексов, так как при взаимодействии бромонитратосоединений со щелочами удается получить с низким выходом лишь незначительное количество твердого гидроксосоединения. Большая часть вещества $(\text{NH}_3)_2(\text{Br}\text{NO}_3)_2\text{Pt}$ образует многоядерные продукты осмоления, выделить которые в твердом виде не удается.

Такой обращенный ход изменения подвижности NO_3 -группы в зависимости от величины трансвлияния аддента, находящегося в *транс*-положении к NO_3 в условиях, допускающих гидролиз нитратосоединений, связан со следующим обстоятельством.

Устойчивость нитратосоединений в растворе в значительной степени обусловлена кислотно-основными свойствами соответствующих гидроксо- или аквагидроксосоединений. Нитратосоединение тем стабильнее, чем в большей степени сдвинуто в левую сторону равновесие реакции



Кислотный характер внутрисферной воды определяется природой *транс*-адденда, причем тенденция к диссоциации по этому типу в большей степени характерна для соединений, содержащих в *транс*-положении к NO_3 слаботрансвлияющие группы.

Причины, вызывающие другие отступления от закономерности трансвлияния, неясны и требуют дополнительных исследований. Некоторые группы образуют с Pt (IV) очень прочные ковалентные связи. Они не замещаются на другие адденды даже если и находятся в *транс*-положении к группам с высокой трансактивностью. Например, вследствие высокой степени ковалентной связи $\text{Pt}-\text{NO}_2$ нитрогруппа на $\text{NO}_2-\text{Pt}-\text{Cl}$ координате отличается инертностью, хотя и находится в *транс*-положении к сильнотрансвлияющей хлорогруппе.

OH -группа в соединении $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ не замещается на NO_2 при взаимодействии с NaNO_2 , что также не объяснимо с позиций закономерности трансвлияния.

§ 2. ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ. РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Гидроксогруппа в соединениях четырехвалентной платины обладает невысокой величиной трансвлияния (несколько выше, чем у NH_3), проявляющейся в отсутствие замещения аддендов X на $\text{OH}-\text{Pt}-\text{X}$ координате. Гидроксогруппа, находящаяся в *транс*-положении к сильнотрансактивным заместителям легко может быть замещена на NO_2 , Cl , Br и т. п.

Особенно легко замещение гидроксогруппы происходит в кислой среде, так как в этих условиях гидроксогруппа переходит в акваформу, а последняя легко замещается под действием самых различных заместителей, даже на $\text{H}_2\text{O}-\text{Pt}-\text{X}$ координате, где X — слаботрансактивный адденд. Например, гидроксогруппы дигидроксосоединений $(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ или аминогидроксосоединения $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{OH}(\text{OH})_2\text{PtX}$ не замещаются на NH_3 , NO_2 и другие группы при действии соответствующих реагентов, но могут быть переведены в соответствующие хлориды, бромиды, нитраты при действии соляной, бромистоводородной или азотной кислот. Таким образом, возможность протекания реакции замещения гидроксогрупп на $\text{OH}-\text{Pt}-\text{OH}$ координатах в кислой среде на Cl , Br , NO_3 обусловлена переходом гидроксогруппы в акваформу и отнюдь не противоречит принципу трансвлияния.

§ 3. РЕАКЦИИ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В соответствии с закономерностью трансвлияния соединения четырехвалентной платины, содержащие $\text{X}-\text{Pt}-\text{X}$ координаты (X-группа с высокой трансактивностью), вступают в реакции с

соединениями, содержащими Y—Pt—Y координату (Y — адденд с высокой трансактивностью). Такого типа реакции характерны как для комплексов катионного и анионного типов, так и для неэлектролитов (табл. 32).

Таблица 32

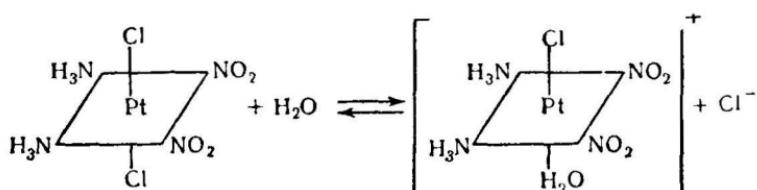
Реакции совместной кристаллизации комплексных соединений Pt (IV)

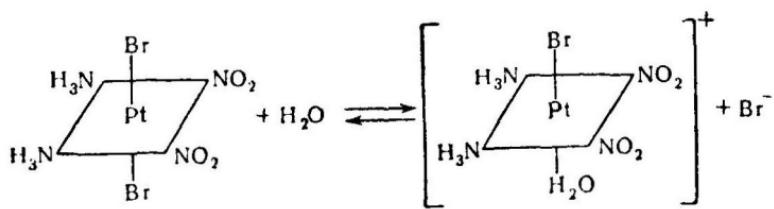
Исходные вещества		Продукт реакции
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}$
$\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtX}$	$\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtX}$	$\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPt}$
$\text{En}(\text{CN})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$\text{En}(\text{CN})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$\text{En}(\text{CN})_2\text{ClBrPt}$
$(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_3)_4\text{ClBrPt}(\text{NO}_3)_2$
$\text{En}_2\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$\text{En}_2\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$\text{En}_2\text{ClBrPt}(\text{NO}_3)_2$
$(\text{NH}_3)_4\text{I}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_3)_4\text{BrI}\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$
$(\text{CN})_4\text{Br}_2\text{PtK}_2$	$(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{PtK}_2$	$(\text{CN})_4\text{ClBrPtK}_2$
$(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	$(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2)_2\text{BrClPt}$
$(\text{NH}_3)_4\text{I}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_3)_4\text{ClI}\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$
$(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2\text{PtK}_2$	$(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2\text{PtK}_2$	—*
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	—**
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	—**

* Реакция не идет, по-видимому, вследствие малой растворимости исходных веществ.

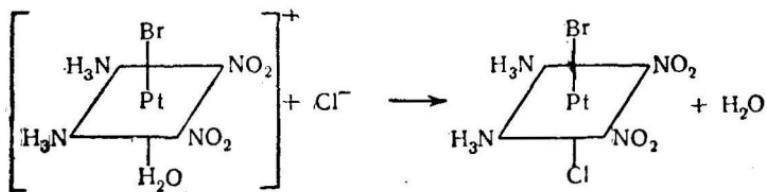
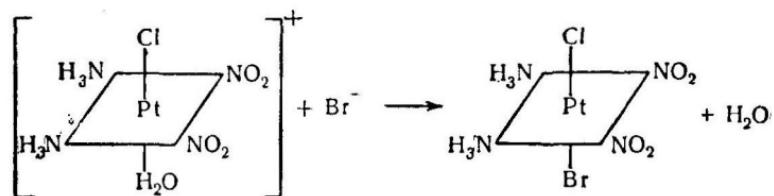
** Реакция не идет вследствие низкой трансактивности OH-группы.

Причины, приводящие к возможности протекания такого типа реакций, те же, что и для соединений двухвалентной платины. А именно, в силу высокой трансактивности аддендов на X—Pt—X координате в растворе присутствуют свободные X-группы. То же наблюдается и в растворе второго соединения, содержащего Y—Pt—Y координату. В соответствии с этим правилом совместная кристаллизация *транс*-дихлоро- и *транс*-дибромосоединений приводит к образованию смешанного бромохлорокомплекса, содержащего Br—Pt—Cl координату. Например:





Молекула H_2O в образовавшихся аквасоединениях может замещаться на группы, ранее присутствовавшие в исходном соединении (реакция, обратная по отношению к приведенным). При этом в растворе будут получаться исходные соединения. Но возможен и другой тип превращений



в результате которого образуется смешанное дигалогеносоединение. В полученном комплексе единственны подвижными группами окажутся хлорогруппы на $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Br}$ координате, поэтому он не переходит в смесь исходных соединений. Если одно из вступающих в реакцию веществ содержит координату со слабо трансактивными заместителями, то реакция совместной кристаллизации не пойдет, так как диссоциация соединения, содержащего слаботрансвлияющие аддэнды не происходит. Образование в результате реакции совместной кристаллизации индивидуального соединения доказывается с помощью физико-химических методов исследования.

§ 4. АЦИДОСОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Группа комплексных ацидосоединений Pt (IV) довольно обширна. Примеры таких соединений приведены в табл. 33. Тем не менее исследование их геометрической изомерии началось в последнее время. А. В. Бабаевой с сотрудниками удалось синтези-

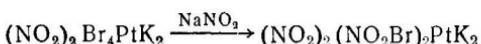
одного типа			двух
K_2PtCl_6	$K_2Pt(OH)_6$	K_2PtCl_5OH	$K_2Pt(OH)_2Cl_4$
K_2PtCl_6	$K_2Pt(NO_2)_6$	$K_2PtCl_5NO_2$	$K_2Pt(NO_2)_2Cl_4^*$
K_2PtBr_6			$\left. \begin{array}{l} K_2Pt(NO_2Cl)_2Cl_2 \\ K_2Pt(NO_2)_2Br_4 \end{array} \right\}$
K_2PtI_6		K_2PtBr_5Cl	$\left. \begin{array}{l} K_2Pt(NO_2)_2Br_2 \\ K_2Pt(NO_2)_2I_4 \\ K_2PtCl_2Br_4 \end{array} \right\}$
	$K_2Pt(CN)_6$		

* Фигурной скобкой обозначены пары изомеров.

** Изомер не выделен.

ровать изомеры ацидокомплексов, изучить их свойства и показать, что они подчиняются закономерности трансвлияния.

Реакции внутрисферного замещения у них протекают в соответствии с рядом трансактивности. Например, при действии нитрита натрия на $K_2[Pt(NO_2)_2Br_4]$ происходит замещение бромогрупп на $Br-Pt-Br$ координатах:



Реакции совместной кристаллизации протекают в целом также, как и у неэлектролитов или соединений, содержащих комплексный катион.

Амидореакции для аминосоединений анионного типа (например, для $K[NH_3PtCl_5]$) не изучены.

Ацидосоединения Pt (IV) под действием восстановителей переходят в ацидосоединения Pt (II).

Изомеризация комплексных ацидосоединений четырехвалентной платины происходит легче, чем соответствующих соединений катионного типа или неэлектролитов.

§ 5. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ (IV)

Как правило, геометрические изомеры комплексных соединений как двух-, так и четырехвалентной платины отличаются достаточной прочностью и не подвергаются изомеризации ни в рас-

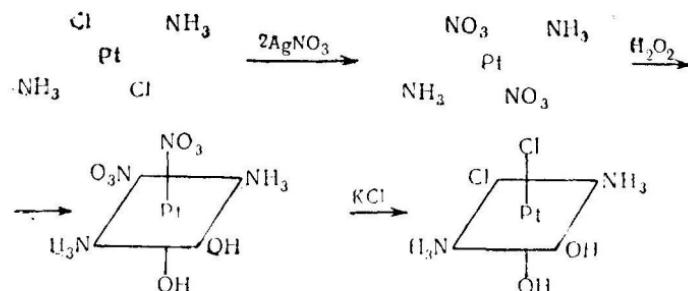
четырехвалентной платины

содержащие аддепты

типов	трех типов	
$K_2Pt(OH)_3Cl_3$ $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$ $K_2Pt(NO_2Cl)_3$ $K_2PtBr_3NO_2Br$ $(NO_2)_2Pt$ $K_2Pt(No_2Br)_3$ $K_2PtBr_3Cl_3$	$K_2Pt(OH)_4Cl_2$ $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ $K_2Pt(NO_2Cl)_2(No_3)_2$ $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$ $K_2Pt(NO_2Br)_2(No_3)_2$ $K_2Pt(NO_2)_4I_2$ $K_2PtCl_4Br_2$ $K_2Pt(CN)_4Br_2$ $K_2Pt(CN)_4Cl_2$	$K_2Pt(OH)_5Cl$ $K_2Pt(NO_2)_5Cl$ $(NO_2)_2Br_2Cl_2Pt$ $(NO_2Br)_2Cl_2Pt$ $(NO_2Cl)_2Br_2Pt$ $NO_3ClNO_2BrClBrPt$ $(NO_2)_2(BrCl)_2Pt^{**}$ K_2PtCl_5Br $K_2Pt(CN)_4ClBr$

творе, ни в твердом состоянии. Поэтому в процессе получения этих комплексов в большинстве случаев получается один из геометрических изомеров без примеси другого. Тем не менее для соединений Pt (IV) отмечено несколько случаев изомеризации.

При окислении соединений двухвалентной платины обычно не происходит миграции заместителей. Однако окисление многих нитратосоединений Pt (II) сопровождается изомеризацией, причиной которой служит высокая степень ионогенности связи NO_3-Pt . Например,



При окислении $NH_3ClNH_3NO_2Pt$ азотной кислотой

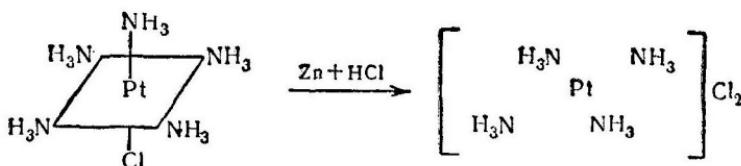


вследствие повышенной трансактивности нитрогруппы в соединениях двухвалентной платины происходит миграция аминогруппы, находящейся в *транс*-положении к NO_2 . Окисление $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ бромом приводит к образованию $\text{EnNH}_3\text{BrClBrPtCl}$, а не *транс*-дигромосоединения того же состава в силу аналогичных причин. Изомеризация может наблюдаться и при реакциях внутрисферного замещения. Так, $\text{EnCl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}$ при действии HNO_3 в определенных условиях дает $[\text{EnCl}_2\text{H}_2\text{OOPt}] \text{NO}_3$, который в дальнейшем при действии этилендиамина переходит в *цикло*-диэтилендиаминопроизводное.

§ 6. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt (IV)

Реакции восстановления комплексных соединений Pt (IV) протекают при действии общеизвестных восстановителей (SO_2 , N_2H_4 и т. п.). При этом сначала образуются соединения двухвалентной платины, переходящие при избытке восстановителя в металлическую платину.

Восстановление комплексных соединений Pt (IV) до производных Pt (II) в основном происходит без изменения конфигурации молекулы. При этом отщепляются только адденды, находящиеся на одной из трех координат октаэдрически построенного комплекса Pt (IV).



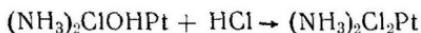
Как видно из уравнения, разрушению подвергается $\text{NH}_3\text{—Pt—галоген}$, но не амин — Pt — амин координата. Образование триамина $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{ClPtCl}$ не наблюдается вовсе. Если соединение содержит несколько разнотипных амин — Pt — ацидо координат, то возможно получение смеси нескольких веществ. Это происходит при восстановлении $\text{NH}_3\text{ClNH}_3\text{OHCl}_2\text{Pt}$.

Образование смеси веществ в результате реакции восстановления может происходить и по другим причинам. Например, в результате восстановления $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$ щавелевой кислотой образуется смесь $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{ClOH}\text{Pt}$.

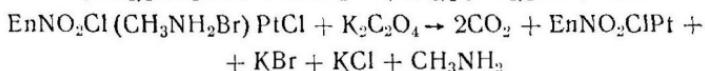
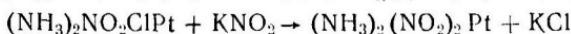
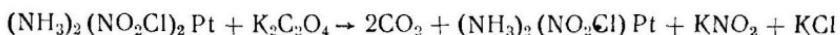
Сначала протекает восстановление с образованием хлоргидроксопроизводного



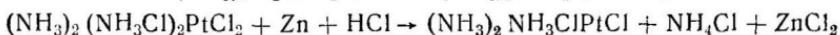
Выделившаяся HCl взаимодействует с гидроксокоединением



При восстановлении $(NH_3)_2(NO_2Cl)_2 Pt$, $EnNO_2Cl(CH_3NH_2Br)PtX$ наблюдаются аналогичные соотношения:



Реакции восстановления обычно используются для доказательства строения соединений четырехвалентной платины. При этом основываются на различиях в составе и строении продуктов реакции. Так, изомеры $(NH_3)_4Cl_2PtCl_2$ и $(NH_3)_2(NH_3Cl)_2PtCl_2$ образуют в результате восстановления цинком в солянокислой среде существенно различные продукты:



В последнее время началось изучение восстановления комплексных соединений и в том числе комплексных соединений Pt (IV) в растворе и в твердом состоянии под действием облучения электронами. Не зная сложного механизма восстановления, можно утверждать, что и в этом случае оно идет через соединения двухвалентной платины.

С другой стороны, оказалось, что свойство восстанавливаться под действием β -излучения существенно зависит от состава и строения молекул.

Соединения катионного типа, содержащие внутрисферные молекулы NH_3 - или OH -группы, в этих условиях восстанавливаются наиболее просто. Реакция восстановления протекает также и для комплексных соединений анионного типа, содержащих во внутренней сфере гидроксогруппы. Многие комплексы, в состав которых не входят водородсодержащие группы под действием β -излучения, не восстанавливаются.

Существенную роль в процессе восстановления комплексов Pt (IV) этим методом, играет аква-гидроксо- и амино-амидо-превращения.

§ 7. РЕАКЦИИ ВНУТРИСФЕРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Амило-имидопревращения. В результате координации водородсодержащих молекул (HCN , NH_3 , H_2O и др.) усиливаются их кислотные свойства. Например, аминокомплексы четырехвалентной платины (за исключением тех, которые содержат во внут-

ренней сфере третичные амины) в растворе подвергаются превращению:



Образование амидосоединений в растворах может быть констатировано с помощью нескольких методов.

Многие аминосоединения в растворе вследствие диссоциации внутрисферной аминогруппы показывают кислую реакцию. Таковы, например, $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]Cl_3$ или приведенное выше $[(\text{NH}_3)_6\text{Pt}]Cl$.

Часто образовавшиеся амидо- или имидопроизводные отличаются меньшей растворимостью, чем исходные аминокомплексы и поэтому могут быть выделены из растворов последних при действии щелочей. Это происходит, например, при действии NaOH на раствор $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]Cl_3$.



Если высокая растворимость амидокомплексов препятствует их выделению в свободном состоянии, то амидопревращение может быть изучено спектрофотометрически. Установлено, что в результате амидореакции полосы поглощения в видимой или ультрафиолетовой части спектра сдвигаются в сторону более длинных волн. В данном случае это проявляется в появлении желтого окрашивания у растворов бесцветных аминов при добавлении щелочи. Иногда желтое окрашивание раствора может и не наблюдаться. Это означает, что смещение полос поглощения наблюдается не в видимой, а в ультрафиолетовой области.

Диссоциация молекул внутрисферных аминов может быть доказана путем изучения изотопного обмена с тяжелой водой.

При рассмотрении различных комплексов платины (IV), отличающихся лишь природой координированных аминов, выяснилось, что равновесие амидореакции сдвигается в правую сторону в тем большей степени, чем более основными свойствами обладает амин в некоординированном состоянии. Например, этилендиаминовые комплексы имеют в растворе более кислую реакцию, чем аммиачные комплексы. Сравнение констант кислотной диссоциации диэтилендиамминодихлоро- и тетрамминодихлоросоединений показывает, что здесь наблюдается отступление от этой закономерности.

Амидореакция характерна для всех типов соединений платины — комплексных катионов, анионов и нейтралитов. Подробнее исследованы комплексы катионного типа (табл. 34). Амидопревращения были констатированы у гекса-, пента-, тетра- и триаминов, чем сложнее состав комплекса, тем сложнее превращения, происходящие в растворе. Например, если гексаммин $[(\text{NH}_3)_6\text{Pt}]^{4+}$ в растворе диссоциирует по схеме, приведенной на стр. 140, то в растворе транс-диаммина $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$, кроме ами-

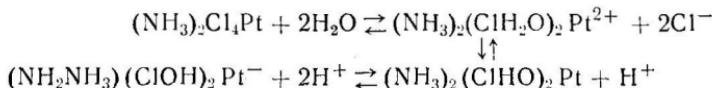
Амидо-имидопревращения в соединениях Pt (IV)

Исследованные амины	Соответствующие амиды или имиды
Гексамины $(\text{NH}_3)_6 \text{PtCl}_4$ $\text{En}(\text{NH}_3)_4 \text{PtCl}_4$	$(\text{NH}_3)_5 \text{NH}_2\text{PtCl}_3^*$ $\text{En}(\text{NH}_3)_3 \text{NH}_2\text{PtCl}_3^*$
Пентамины $(\text{NH}_3)_5 \text{XPt}(\text{NO}_3)_3$ $\text{En}_2\text{NH}_2\text{IPt}(\text{NO}_3)_3$ $\text{En}(\text{NH}_3)_2 \text{NH}_3\text{IPt}(\text{NO}_3)_3$	$(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2\text{XPt}(\text{NO}_3)_2$, где $\text{X} = \text{OH}^*, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ $\text{En}_2\text{NH}_2\text{IPt}(\text{NO}_3)_2$ $\text{En}(\text{NH}_3)_2 \text{NH}_2\text{IPt}(\text{NO}_3)_2^{**}$
Тетрамины $(\text{NH}_3)_4 \text{X}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, где $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$ $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2 \text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ $\text{En}(\text{NH}_3)_2 \text{NO}_2\text{CIPtCl}_2$ $\text{En}(\text{NH}_3\text{NO}_2) \text{NH}_3\text{CIPtCl}_2$ $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{CIPtCl}_2$ $\text{EnC}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{CIPtCl}_2$	Амид не выделен $\text{NH}_3\text{NH}_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ $\text{EnNH}_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{CIPtCl}$ $\text{EnNH}_2\text{NO}_2\text{NH}_3\text{CIPtCl}$ $\text{EnCH}_3\text{NHNO}_2\text{NH}_3\text{CIPtCl}$ Амид не выделен
Триамины $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl}) \text{Cl}_2\text{PtCl}$ $(\text{NH}_3\text{Cl})_3 \text{PtCl}$ $\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NH}_3\text{BrPtX}$ $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{NH}_3\text{CIPtX}$ $\text{EnNO}_2\text{CINH}_3\text{CIPtCl}$ $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{CINO}_2\text{PtCl}$ $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{CINO}_2\text{PtCl}$ $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{CINO}_2\text{PtCl}$ $\text{EnNO}_2\text{CICH}_3\text{NH}_2\text{CIPtCl}$ $\text{EnC}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{NO}_2\text{CINO}_2\text{PtCl}$ $\text{EnNO}_2\text{CIC}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{CIPtCl}$ $\text{EnCH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtX}$ $\text{EnPyNO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ $\text{EnPyCICl}_2\text{PtCl}$	Амид не выделен Амид не выделен $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{BrPt}$ $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{CIPt}$ $\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{CIPt}$ Амид не выделен $\text{EnNH}_2\text{NO}_2\text{CINO}_2\text{Pt}$ $\text{EnCH}_3\text{NHNO}_2\text{CINO}_2\text{Pt}$ $\text{EnNO}_2\text{CICH}_3\text{NHCIPt}$ $\text{EnC}_2\text{H}_5\text{NHNO}_2\text{CINO}_2\text{Pt}$ $\text{EnNO}_2\text{CIC}_2\text{H}_5\text{NHCIPt}$ Амид не выделен Амид не выделен Амид не выделен
Диамины $(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4 \text{Pt}$	$\text{K}[\text{NH}_3\text{NH}_2(\text{CN})_4 \text{Pt}]$

* Амид не выделен, но доказательства его существования получены спектральным путем.

** Строение амидов строго не доказано (см. гл. XV).

до-реакций, протекает замещение хлорогрупп молекулами воды, сопровождающее образование гидроксоединений:



Еще более разнообразные превращения могут наблюдаться в тех случаях, когда соединение содержит во внутренней сфере заместители нескольких различных типов.

Из анионных комплексов амидореакция может проявляться только у моноаминов, например $\text{K}[\text{NH}_3\text{Cl}_5\text{Pt}]$. Соединения этого типа мало изучены.

Свойства амидосоединений так же, как и других комплексов, зависят от строения внутренней сферы. Например, из раствора *цикло*-тетраминихлороплатина (IV) хлорида при добавлении щелочи выделяется менее растворимый триаминамидодихлорплатинахлорид. Соответствующий *транс*-изомер $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ в этих условиях осадка амида не образует. Возможность образования амида была подтверждена спектрофотометрически.

Положение равновесия амидореакции зависит от природы заместителя, находящегося в *транс*-положении к отщепляющей водород аминогруппе.

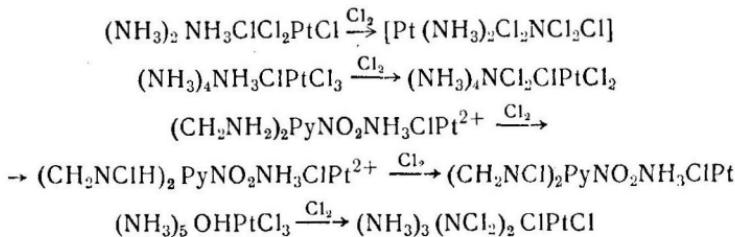
Многие закономерности в образовании амидосоединений и строение амидопроизводных до сих пор остаются неясными. Поэтому непонятно, какова связь между трансвлиянием заместителя X на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{X}$ координате и способностью аминосоединения к амидореакции.

Диамино, моноаминопроизводные. Способность аминосоединений диамино- и моноаминорядов к образованию амидосоединений до сих пор не изучена. Данные, на основании которых можно было бы судить о тенденции к образованию амидосоединений, у ди- и моноаминов в литературе почти отсутствуют. Однако исследование кривых полярографического восстановления некоторых комплексных диаминов показывает присутствие в их растворе комплекса анионного типа. По-видимому, это можно рассматривать как доказательство превращения типа.



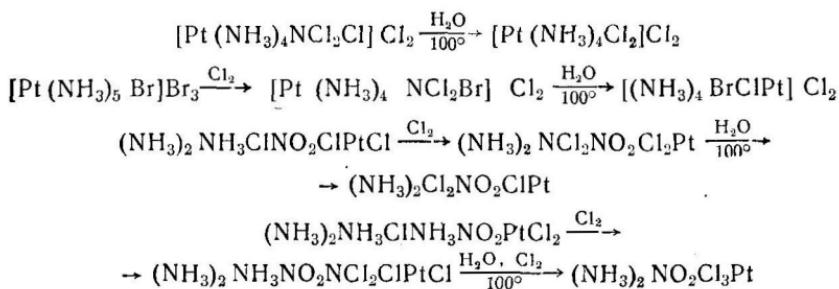
Реакции замещения водорода амина. Подвижность атомов водорода амиака проявляется в реакциях обмена водорода внутрисферной молекулы NH_3 на хлор, в результате которых образуются комплексы с хлорамином NCl_2^- . При этом в некоторых случаях замещению подвергается водород молекулы NH_3 , находящейся в *транс*-положении к сильно σ -влияющему адденду, а иногда NH_3 на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{X}$ координате, где X обладает слабой трансактивностью. Общего правила, как и в случае образования амидосоединений, установить пока не удается.

Строение хлораминовых соединений, выделенных в результате реакций:



можно доказать следующим образом.

При нагревании водного раствора комплекса с NCl_2 происходит разрушение хлораминогруппы с последующим вступлением во внутреннюю сферу внешнесферного аниона:



Измерение электропроводности хлораминных комплексов позволяет судить о характере их диссоциации (табл. 35).

Таблица 35

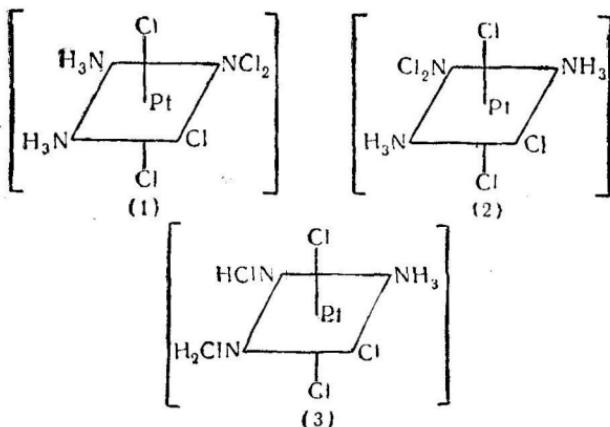
Электропроводность растворов некоторых хлораминокомплексов

Хлораминокомплекс	Молекулярная электропроводность $\mu, \text{ ом}^{-1}/\text{см}^2$, при разбавлении $v, \text{ л/моль}$					
	μ	v	μ	v	μ	v
$(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4\text{NCl}_2\text{ClPtCl}_2$	273	500	272	1000	279	2000
$(\text{NCIC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{PyCl}_3\text{Pt}$	17	2830	—	—	—	—
$(\text{NCIC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{PyCINO}_2\text{ClPt}$	32	4000	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{NCl}_2\text{ClPt}$	92	500	102	1000	101	2000
$\text{PyNH}_3\text{NCl}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$	~0	8000	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	3,6	1000	2,3	2000	2,0	4000
$\text{PyNH}_3\text{CICl}_3\text{NClNO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	5,3	1000	—	—	—	—
$\text{PyNH}_3\text{CIC}_2\text{H}_5\text{NClNO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	5,1	1000	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2\text{ClCl}_2\text{Pt}$	6,7	1000	7,6	2000	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	—	—	4,6	2000	—	—

Соединение $(\text{NH}_3)_2\text{ClNH}_3\text{Cl}_2\text{PtCl}$ содержит NH_3 на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{Cl}$ и на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$ координатах. При взаимодействии этого соединения с Cl_2 получается $(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2\text{ClCl}_2\text{Pt}$. Определение молекулярной электропроводности показывает, что выделенный комплекс относится к классу неэлектролитов, т. е. не содержит внешнесферных групп.

О строении хлораминосоединений можно судить только в результате полного физико-химического исследования и изучения их химических свойств.

На основе элементарного состава, неэлектролитной природы и известного постоянного координационного числа платины (IV) продукту взаимодействия $(\text{NH}_3)_2\text{ClNH}_3\text{Cl}_2\text{PtCl}$ с Cl_2 можно присвоить одну из формул:



В некоординированном состоянии хлорамины (например, NH_2Cl или NHCl_2) характеризуются кислыми свойствами и диссоциируют с отщеплением протона:



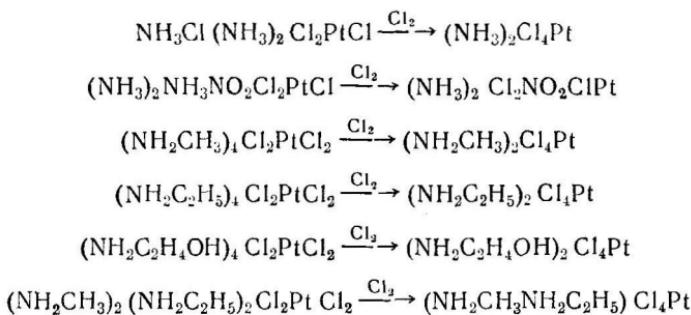
При координации кислотные свойства молекул усиливаются, поэтому продукт взаимодействия $(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2\text{ClCl}_2\text{PtCl}$ с Cl_2 либо должен содержать во внутренней сфере аprotонированные молекулы хлораминов, либо характеризоваться кислыми свойствами. Измерение pH раствора хлораминокомплекса показало, что рассматриваемое соединение не обладает выраженными кислыми свойствами, а следовательно, формула (3) страдает.

Формулы (1) и (2) отличаются разным положением NCl_2^- -группы (на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NCl}_2$ или $\text{NCl}_2-\text{Pt}-\text{Cl}$ координате).

Изучение химических свойств хлораминокомплексов показало, что NCl_2^- -группа подвижна и может замещаться на ряд

групп. Это может наблюдаться только в том случае, если она находится в *транс*-положении к сильнотрансвлияющему заместителю, например хлорогруппе. Так как NH_3 отличается слабым трансвлиянием, то формула (1), включающая NCl_2^- на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NCl}_2$ координате, не отвечает свойствам рассматриваемого хлораминокомплекса.

Исследование взаимодействия комплексных аминов с Cl_2 показало, что окисление внутрисферных молекул амиака часто сопровождается расщеплением с образованием *транс*-диаминов. Например,

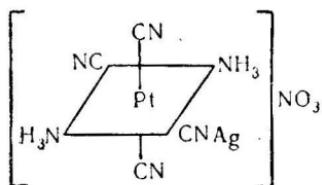


Образование *цикло*-диамина при этом ни разу не наблюдалось. Такой ход реакции служит доказательством правильности выбранной для $(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ формулы, так как вещество строения (2) должно было бы при взаимодействии с Cl_2 давать *цикло*-дiamин.

Остается решить вопрос о величине трансвлияния NCl_2^- . А. А. Гринбергом было высказано утверждение, что чем в большей степени выражены восстановительные свойства аддента, тем выше величина его трансвлияния. Имея в виду, что NH_3 обладает в большей степени восстановительными свойствами по сравнению с хлораминами, следует ожидать более высокой силы трансвлияния у NH_3 . Однако более обоснованными выводы о характере трансвлияния хлораминогруппы могут быть сделаны только в результате детального исследования свойств хлораминокомплексов.

Реакции присоединения ионов металла к внутрисферным заместителям. Крайне немногочисленные соединения такого типа могут быть формально отнесены или к классу сверхкомплексных соединений или к классу многоядерных комплексов.

Как правило, около центрального атома Pt (IV) координируются молекулы таких солей, которые в обычном состоянии способны к образованию комплексов. Например, известно соединение $(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4\text{Pt} \cdot \text{AgNO}_3$ строения:



Образование такого соединения возможно, так как CN-группа склонна давать комплексы и с Ag (I) и с Pt (IV), отличающиеся довольно высокой устойчивостью. Для образования же такого рода соединений необходимо присутствие в молекуле комплекса слаботрансактивных групп. Известно еще несколько соединений аналогичного состава и строения. Например, при взаимодействии $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ с AgNO_2 получается соединение $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{AgClPtNO}_2$, содержащее внутрисферную молекулу AgCl в *транс*-положении к слаботрансактивной NO_2 -группе. Соединения подобного типа почти не исследованы и причины, вызывающие их образование, подчас оказываются совершенно невыясненными.

ХИМИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ

Типы комплексных соединений палладия и их свойства во многом похожи на типы и свойства комплексных соединений платины. Однотипные комплексы этих двух элементов (например, $(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) изоморфны. Закономерности в изменениях химических (реакции внутрисферного замещения, превращения, протекающие при нагревании веществ) и физико-химических (окраска, спектры поглощения, электропроводность растворов и др.) свойств для соединений этих элементов во многом аналогичны. Комплексы Pd (II) подчиняются закономерности трансвлияния и правилу циклов, а наблюдаемые отклонения от этих правил при переходе от платины к палладию обусловливаются уменьшением ковалентности связи центральный ион — адденд. Разница в свойствах комплексных соединений Pt (II) и Pd (II), обусловленная во многом изменением поляризационных свойств при переходе по подгруппам сверху вниз, состоит в следующем. Образование соединений высшей валентности (+4) для палладия менее характерно, чем для платины. Среди них известны лишь несколько солей аниона PdCl_6^{2-} , а также $\text{Py}_2\text{Cl}_4\text{Pd}$ и $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pd}$.

Комpleксы Pd (II) менее устойчивы, чем соответствующие платиновые, и легче подвергаются изомеризации. Это затрудняет их изучение с позиций закономерности трансвлияния. Тем не менее удалось объяснить многое в поведении этих веществ.

§ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦИДОСОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ С АМИНАМИ

При взаимодействии большинства ацидокомплексов типа $M_2\text{PdX}_4$ (где X—Cl, Br; M—K) с аминами (A) образуются соединения состава $[\text{PdA}_4]\text{PdX}_4$, в то время как $M_2\text{PtX}_4$ в аналогичных условиях дают *цис*-диамины.

Если проводить реакцию $K_2\text{PdX}_4$ не в щелочной среде, что имеет место при взаимодействии со свободным амином, а в кислой, например с уксуснокислым пиридином или аммонием, то вследствие уменьшения концентрации свободных молекул амина

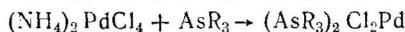
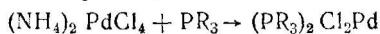
удается остановить реакцию на стадии образования диамина; выделенное в таких условиях вещество $(AX)_2Pd$ имеет *цис*-строение (табл. 36).

Таблица 36

Продукты взаимодействия ацидосоединений Pd (II) с аминами

Ацидосоединения	K_2PdCl_4	K_2PdBBr_4
Амины		
NH_3	$[(NH_3)_4Pd] [PdCl_4]$	$[(NH_3)_4 Pd] [PdBBr_4]$
$(NH_4)_2 C_2O_4$	$(NH_3Cl)_2 Pd$	Не изучено
CH_3COONH_4	$(NH_3Cl)_2 Pd$	$(NH_3Br)_2 Pd$
CH_3NH_3	$[(CH_3NH_2)_4 Pd] [PdCl_4]$	Не изучено
$C_2H_5NH_2$	$[(C_2H_5NH_2)_4 Pd] [PdCl_4]$	Не изучено
C_5H_5N	$[(C_5H_5N)_4 Pd] [PdCl_4]$	Не изучено
$CH_3COOC_5H_5NH$	$(C_5H_5NCl)_2 Pd$	$(C_5H_5NBr)_2 Pd$

Таким образом, аналогия с комплексами Pt (II) в этом случае сохраняется. Отклонения от этого правила наблюдаются в тех случаях, когда в состав комплекса входят группы с повышенной величиной трансактивности. С этой точки зрения становится понятным образование, например, *транс*-динитросоединения при взаимодействии $K_2Pd(NO_2)_4$ с NH_3 и другими аминами. С другой стороны, известно, что обладающие высокой величиной трансвлияния алкильные производные мышьяка (III) и фосфора (III) образуют по реакции



комpleксы $(PR_3)_2X_2Pd$ или $(AsR_3)_2X_2Pd$ *транс*-строения. Аналогичные *цис*-производные вообще неизвестны.

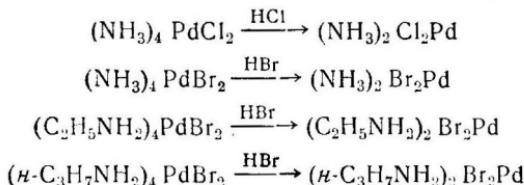
§ 2. РАСЩЕПЛЕНИЕ ТЕТРАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ ДО ДИАМИНОВ

Расщепление тетраминопроизводных Pd (II) до диаминов протекает так же как и у соединений Pt (II), с образованием диаминопроизводных *транс*-строения, но с большей скоростью и в более мягких условиях вследствие меньшей прочности комплексов палладия.

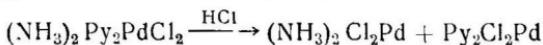
Так, для перевода $(NH_3)_4PtCl_2$ и $(NH_3)_2Cl_2Pt$ требуется длительное (многочасовое) нагревание раствора тетрамина при 90° в десятикратном избытке концентрированной HCl. Если к соляной кислоте при комнатной температуре добавить раствор $(NH_3)_4PdCl_2$, то образуется диамминихлоропалладий (II).

Аналогичным образом протекает реакция, если во внутренней сфере тетрамина находится этиламин, пропиламин или пиридин.

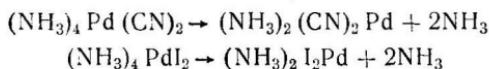
При действии бромистоводородной или иодистоводородной кислоты получаются дигромокомплексы. Например,



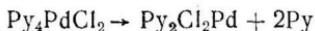
Смешанные тетрамины в отличие от комплексов Pt (II) образуют в этих условиях смесь двух *транс*-диаминов:



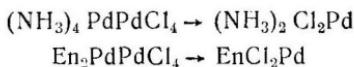
Если внешнесферный анион имеет тенденцию к образованию неионогенных связей с центральным ионом, то реакция Иергенсена может протекать просто при упаривании раствора тетрамина или при его стоянии на воздухе:



Если в тетрамине осуществляется прочная связь центральный ион — адденд, то реакция Иергенсена также может протекать без нагревания:

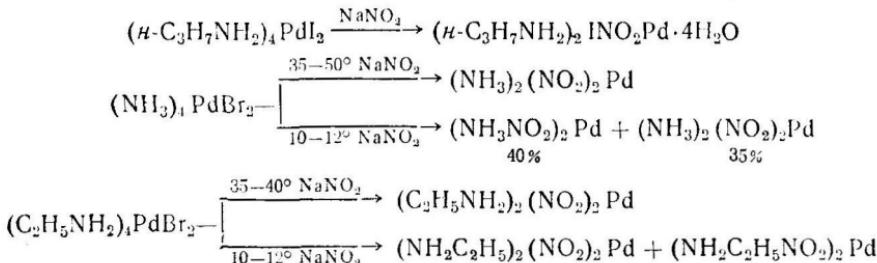


Некоторые галогенопалладиты тетраминпалладия при нагревании претерпевают превращения, аналогичные реакции Иергенсена. Например,



Так как прочность связи Pd — адденд меньше, чем Pt — адденд, то в комплексных соединениях палладия чаще наблюдаются отклонения от правила Иергенсена.

При взаимодействии, например, A_4PdCl_2 с KNO_2 образуется смесь *цикло*- и *транс*-диаминдинитропроизводных. При изменении условий опыта удается выделить один из изомеров. При этом в зависимости от температуры опыта реакция идет по-разному:

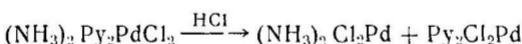


Циклические тетрамины, содержащие бидентатные адденды ($\text{En}(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$), при подкислении образуют циклические диамины EnCl_2Pd . Как и иодосоединения платины, A_4PdI_2 при хранении в твердом состоянии расщепляется легче, чем бромо- или хлоросоединения.



Это доказывает идентичность ряда трансактивности соединений двухвалентных платины и палладия.

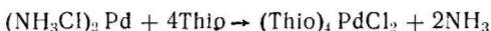
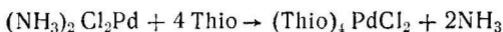
При взаимодействии с кислотами смешанных тетраминопроизводных палладия (II), содержащих молекулы нескольких различных аминов, например $(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{PdCl}_2$, выделить смешанные диамины пока не удалось.



Причина этого кроется также в уменьшении прочности связи при переходе от Pt (II) к Pd (II).

§ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ (II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ

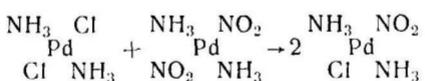
В отличие от комплексных соединений платины (II), производные палладия (II) не подчиняются закономерности Курнакова. И *цис*-, и *транс*-диамины двухвалентного палладия при действии тиомочевины образуют тетратиомочевинные комплексы



§ 4. РЕАКЦИЯ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Реакции, протекающие при совместной кристаллизации соединений двухвалентного палладия, изучены сравнительно мало.

Проведенные исследования показывают, что при кристаллизации комплексов палладия (II), содержащих подвижные группы на одной из координат, происходит образование смешанных соединений. Например,



Результаты физико-химического исследования $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPd}$, выделенного при совместной кристаллизации $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pd}$, подтверждают его химическую индивидуальность (табл. 37).

Свойства транс-диамминов

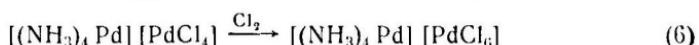
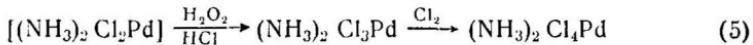
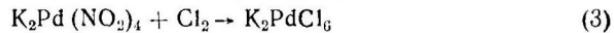
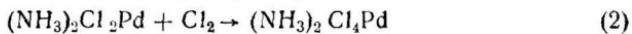
Формула соединений	Показатели преломления			Молекулярная электропроводность, μ (при разбавлении 1000)	Растворимость, %	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$
	N_g	N_m	N_p			
$(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pd}$	1,830	1,750	1,660	41,9	Нерастворим	332
$(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2 \text{Pd}$	1,855	1,735	1,546	41,7	0,22%	231
$(\text{NH}_3)_2 \text{NO}_2 \text{Cl} \text{Pd}$	1,835	1,612	—	88,3	0,50%	215

Образование смешанного нитрохлоропроизводного из смеси эквимолекулярных количеств $(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pd}$ и $(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2 \text{Pd}$ возможно лишь при наличии в молекуле каждого из этих веществ только одной подвижной NO_2 или хлорогруппы, что можно объяснить только с позиций закономерности трансвлияния.

§ 5. ОКИСЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

При переходе от платины к никелю в ряду Pt, Pd, Ni устойчивость высшего валентного состояния (+4) сильно уменьшается.

Если для платины четырехвалентное состояние в целом столь жеично, как и двухвалентное, а для Pd оно еще возможно, то для Ni совершенно не характерно. Окисление плоско построенных комплексов двухвалентного палладия происходит так, что присоединяющиеся два аддента располагаются на третьей координате с образованием октаэдра, т. е. наблюдается аналогия с комплексами двухвалентной платины.



Комплексные соединения четырехвалентного палладия довольно неустойчивы как в растворе, так и в твердом состоянии. В некоторых случаях (аналогия с соединениями платины) при окислении двухвалентного палладия выделяются интенсивно окрашенные вещества, состав которых позволяет предполагать наличие в них трехвалентного палладия. Делаются попытки представить их строение и иным способом. Так, образующееся

Таблица 38

Различия в свойствах геометрических изомеров d (II)

Пары изомеров	Температура разложения, °C	Явления, наблюдающиеся при температуре разложения	Растворимость в воде	Поведение в растворе	Отношение к раствору KI	Количество молекул димина в эллиптической ячейке
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pd	230	Бурное выделение газов и образование пористого темно-серого остатка	1,4·10 ⁻²	Сравнительно устойчив	Появляется красное окрашивание раствора над осадком (NH ₃) ₂ I ₂ Pd	1
(NH ₃ NO ₂) ₂ Pd	234	Небольшое выделение газов и образование компактного темно-серого остатка	3,0·10 ⁻²	Изомеризуется	Образование (NH ₃) ₂ I ₂ Pd не сопровождается окрашиванием раствора	8
(C ₂ H ₅ NH ₂) ₂ (NO ₂) ₂ Pd	188	Вещество плавится. При разложении сильно выделяются газы и образуется пористый темно-серый осадок	4,4·10 ⁻³	Сравнительно устойчив	Появляется красное окрашивание раствора над осадком (NH ₃) ₂ I ₂ Pd	Нет данных
(C ₂ H ₅ NH ₂ NO ₂) ₂ Pd	190	Вещество не плавится. Разложение приводит к образованию темно-серого компактного остатка	Не изменина	Изомеризуется	Образование (NH ₃) ₂ I ₂ Pd не сопровождается красным окрашиванием раствора	Нет данных

по реакции (5) соединение состава $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3\text{Pd}$ считали изомером образующегося по реакции (6) вещества $(\text{NH}_3)_4\text{PdPdCl}_6$. С нашей точки зрения, с большим основанием это соединение следует рассматривать как молекулярное и придавать ему формулу $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$. $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pd}$ (см. аналогичные соединения платины, стр. 116).

В соответствии с представлениями о плоском строении соединений палладия типа K_2PdCl_4 и $(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_2$ явление геометрической изомерии не наблюдается. Известны отдельные представителиmonoаминов и триаминов, которые также существуют только в одной форме. Для плоско построенных соединений типа PdA_2X_2 на основании координационной теории следует ожи-

дать образование двух изомеров: *цис*- $\overset{\text{A}}{\text{Pd}}\overset{\text{X}}{\underset{\text{A}}{\text{X}}}\overset{\text{X}}{\underset{\text{A}}{\text{Pd}}}\overset{\text{A}}{\text{A}}$ и *транс*- $\overset{\text{A}}{\text{Pd}}\overset{\text{X}}{\text{X}}\overset{\text{X}}{\text{Pd}}\overset{\text{A}}{\text{A}}$.

Такие изомеры были выделены для соединений $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Br}_2$, PdPy_2Cl_2 , PdPy_2Br_2 и $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. Свойства их рассматриваются в табл. 38.

Образование оптически активных веществ не характерно для Pd (II) в силу их плоской конфигурации, однако если в состав внутренней сферы входит молекула оптически активного аддента, то и образовавшийся комплекс проявляет оптическую активность. Другие типы изомерии комплексных соединений палладия к настоящему времени не изучены.

В силу более высокой подвижности аддендов во внутренней сфере соединения Pd (II) склонны к изомеризации в отличие от соответствующих производных Pt (II). При этом самой устойчивой формой оказывается более симметричный *транс*-изомер. Скорость изомеризации бромосоединений PdA_2Br_2 выше, чем у соответствующих хлоридов PdA_2Cl_2 , что можно объяснить увеличением трансвлияния в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ

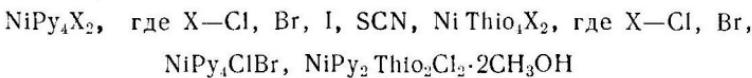
Для никеля (II) характерно образование комплексных соединений, в которых он проявляет координационные числа 6 и 4. Комплексы шестикоординационного никеля построены по типу октаэдра. Так, рентгеноструктурные исследования А. Е. Порай-Кошица с сотрудниками показали, что NiPy_4X_2 , где X — Cl, Br, NCS, характеризуется октаэдрическим расположением аддендов около центрального иона Ni (II). Ацидогруппы находятся в трансположении друг к другу.

Относительно стереохимии четырехкоординационного никеля имеются довольно противоречивые данные. Некоторые из этих комплексов имеют плоское строение. Сюда относятся тетрацианиникелат (II)-ион, а также многочисленные внутрикомплексные соединения Ni (II), в частности, комплексы с α -диоксимами $\text{Ni}(\text{DH})_2$.

Есть сведения о тетраэдрическом строении ряда комплексов Ni (II) с координационным числом 4. В частности, спектры поглощения тетрамминов никеля $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ дают основания считать эти комплексы тетраэдрическими. Однако последние работы А. Е. Порай-Кошица показали, что в ряде случаев вместо тетраэдрической или плоской структуры осуществляются цепочечные структурные мотивы с октаэдрической конфигурацией вокруг никеля (II). Таковы например, NiPy_2X_2 , где X — Cl, Br, SCN и т. п. В растворе комплексы Ni (II), по-видимому, имеют октаэдрическое строение. Отдельные изомерные соединения двухвалентного никеля не получены, что связано с довольно высокой степенью ионогенности связей Ni (II) — адденд. Комплексы двухвалентного никеля довольно разнообразны.

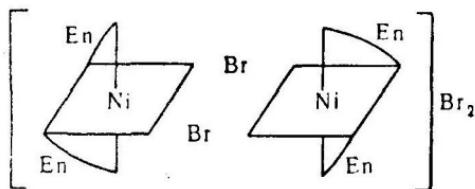
К классу гексаминов относятся $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, $[\text{NiEn}_3]\text{X}_2$ (X — Cl, Br, I, $\text{SO}_4^{1/2}$ и др.), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ (X — F, Cl, Br, I), $[\text{NiThio}_6]\text{X}_2$ (X — Cl, Br, I, NO_2), $[\text{NiPy}_6](\text{NO}_3)_2$. Известны смешанные гексаминосоединения, содержащие во внутренней сфере молекулы различных веществ. Например, при взаимодействии $[\text{NiPy}_6](\text{NO}_3)_2$ и NiPy_4X_2 с тиомочевиной образуются соответственно $[\text{NiPy}_2\text{Thio}_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{NiPy}_4\text{Thio}_2\text{X}_2$ (X — Br, I). Изомерия этих веществ не изучена, хотя согласно координационной теории соеди-

нения типа $M\text{B}_4\text{A}_2$ должны существовать в двух геометрически изомерных формах. Из пентаминов $\text{Ni}^{(\text{II})}$ известно только одно вещество $\text{NiPy}_3\text{Thio}_2\text{Br}_2$. Примерами тетраминовых комплексов являются:

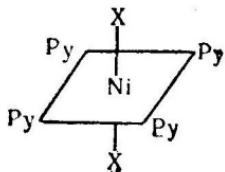


К ним относили и довольно многочисленные производные NiEn_2X_2 ($\text{X} = \text{SCN}, \text{ Cl}, \text{ Br}, \text{ NO}_2, \text{ I}$)

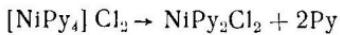
Однако соединения с этилендиамином, как показали рентгеноструктурные исследования, представляют собой многоядерные соединения, причем молекулы этилендиамина находятся в *цис*-положении друг к другу, а ацидогруппы играют роль мостиков



В аммиачных и пиридиновых комплексах аминогруппы находятся в одной плоскости, а ацидогруппы занимают одну перпендикулярную к ней координату:

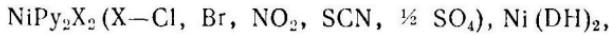


Тетрапиридиновые и тетраммиачные соединения легко теряют молекулы пиридина или аммика; при этом образуются диаминодиацидосоединения:

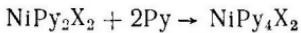
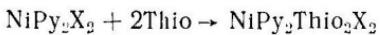


Комплексы триаминового типа для $\text{Ni}^{(\text{II})}$ не получены.

К диаминодиацидосоединениям относятся:



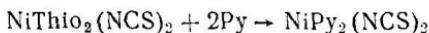
а также другие многочисленные внутрикомплексные соединения никеля (II). Диаммины могут присоединять молекулы аминов, образуя соединения тетраминового типа:



Комплексные соединения Ni (II) моноаминового типа не известны. Среди ацидокомплексов двухвалентного никеля следует упомянуть



Группы, находящиеся во внутренней сфере, подвижны и замещаются на различные адденды. При этом оказывается, что связь Ni (II) — N обладает существенно большей прочностью, чем связь Ni (II) — S, что иллюстрируется отсутствием взаимодействия $\text{NiPy}_4(\text{NCS})_2$ и $\text{NiPy}_2(\text{NCS})_2$ (NCS-группа связана с Ni (II) через азот) с тиомочевиной. С другой стороны, $\text{NiThio}_2(\text{NCS})_2$ (в соединении содержатся связи $\text{Ni}-\text{S}=\text{C}\begin{array}{l}\text{NH}_2\\\diagdown\\\text{NH}_2\end{array}$) взаимодействуют с пиридином:



С позицией закономерности трансвлияния комплексные соединения никеля исследованы чрезвычайно мало. Такого рода исследования затруднены, во-первых, вследствие отсутствия данных о строении многочисленных комплексов никеля. Во-вторых, вследствие увеличения ионогенного характера связи металл — адденд при переходе от Pt (II) к Pd (II) и Ni (II), а также в ряду Co (III) — Ni (II) внутрисферные заместители в никелевых комплексах довольно лабильны, что сильно усложняет наблюдаемую при реакциях внутрисферного замещения картину.

Для иллюстрации этого в табл. 39 приведены константы нестойкости некоторых комплексов Ni (II) и Co (III). Если бы закономерность трансвлияния оправдывалась в химии комплексных соединений никеля, то:

Таблица 39
Общие константы диссоциации (K)
некоторых комплексов кобальта и никеля

Формула комплекса	K
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
NiEn_3^{2+}	$2,57 \cdot 10^{-19}$
NiDeta_2^{2+}	$1,12 \cdot 10^{-19}$
NiTate^{2+}	$1,58 \cdot 10^{-15}$
Ni trien^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
CoEn_3^{2+}	$1,52 \cdot 10^{-14}$
CoDeta_2^{2+}	$8,0 \cdot 10^{-15}$

Формула комплекса	<i>K</i>
CoTate ²⁺	$1,58 \cdot 10^{-13}$
Co trien ²⁺	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	$3,1 \cdot 10^{-33}$
CoEn ₃ ³⁺	$2,04 \cdot 10^{-49}$

исследование реакций внутрисферного замещения позволило бы расположить в ряд аддэнды по силе трансвлияния;

комpleксы в растворе диссоциировали бы в соответствии с требованиями этой закономерности, что, несомненно, сказалось бы на величине молекулярной электропроводности;

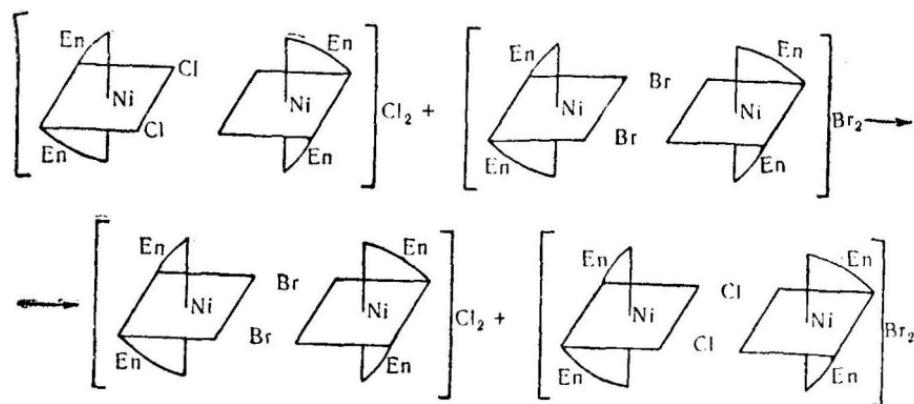
с позиций координационной теории возможно существование смешанных ацидосоединений, получающихся как в результате реакций совместной кристаллизации, так и в результате реакций внутрисферного замещения.

Таблица 40

Реакции совместной кристаллизации некоторых комплексов никеля (II)

Исходные вещества	Продукты реакции
NiPy ₄ Cl ₂	NiPy ₄ BrCl*
NiPy ₂ (NO ₂) ₂	NiPy ₂ CINO ₂
NiPy ₂ (NO ₂) ₂	NiPy ₂ BrNO ₂

* Возможно, что тетрамины никеля представляют собой двухъядерные комплексы и реакция совместной кристаллизации сводится к замещению внутрисферных групп, как это происходит, например, у диэтилендиаминовых комплексов:



Исследование реакций внутрисферного замещения показало, что в большинстве случаев природа продукта реакции определяется соотношениями в растворимости, но не свойствами внутрисферных заместителей. Исключение составляют некоторые реакции диацидодиаминосоединений. В частности, в результате реакции совместной кристаллизации (табл. 40) удалось выделить смешанные продукты, обладающие более высокой растворимостью, чем исходные вещества:

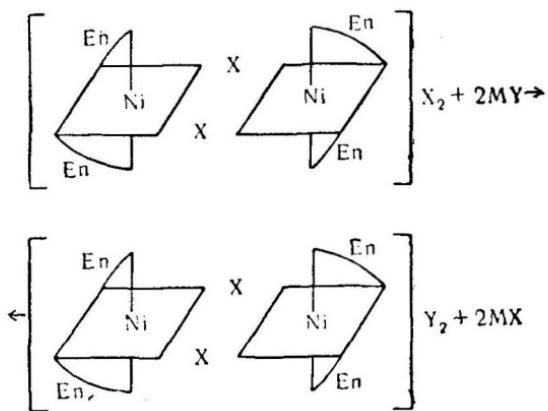


Реакция во многом аналогична превращениям соответствующих комплексов Pd (II) и Pt (II) и служит подтверждением справедливости закономерности трансвлияния в химии Ni (II). Неясный случай представляет собой тетрапиридиосоединение NiPy_4BrCl , полученное по реакции



индивидуальность которого доказать не удалось.

Образование смешанных соединений при совместной кристаллизации этилендиаминовых соединений связано с замещением внешнесферных ацидогрупп.



Направление реакции обусловлено разницей в растворимостях исходного и конечного продукта реакции.

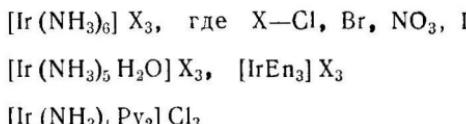
С целью изучения подвижности внутрисферных заместителей было проведено измерение электропроводности диаминодиацидопроизводных никеля. Полученные данные показывают, что или соединения NiPy_2X_2 обладают цис-строением, или ряд трансактивности, найденный для соединений Pt (II), не оправдывается у соединений Ni (II), или вообще трансвлияние в химии двухвалентного никеля не проявляется.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ

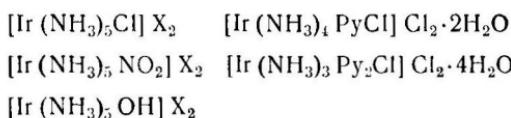
Для иридия наиболее характерно состояние окисления +3. Кроме этого, известны комплексы двух- и четырехвалентного иридия. Соединения Ir (III) изоморфны соответствующим производным Rh (III) и Co (III), а соли двух- и четырехвалентного иридия — аналогичным комплексам платины. Примерами таких соединений могут служить:

образующийся при взаимодействии IrCl_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ желтый нерастворимый порошок $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ir}$ (аналог хлорида второго основания Рейзе), переходящий при кипячении с NH_4OH в $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (аналог хлорида первого основания Рейзе); и хлороиридат калия K_2IrCl_6 , по свойствам напоминающий хлороплатинат K_2PtCl_6 , а также *цис*- и *транс*-дипиридинотетрахлоропроизводные IrPy_2Cl_4 .

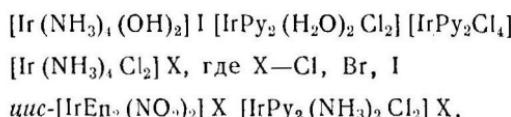
Известны следующие соединения Ir (III):
гексамины:



пентамины:



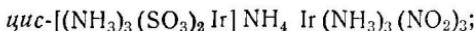
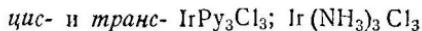
тетрамины:



где

$\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$

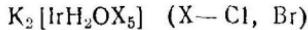
триамины:



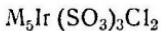
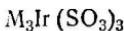
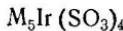
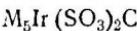
диамины:



моноамины:

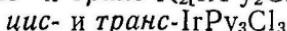
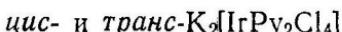


ацидокомплексы:

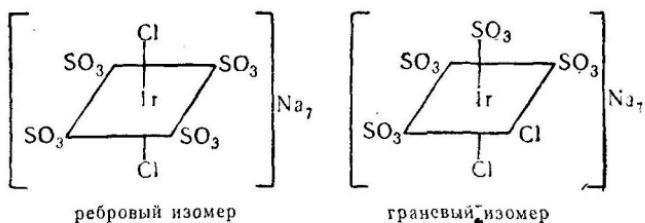


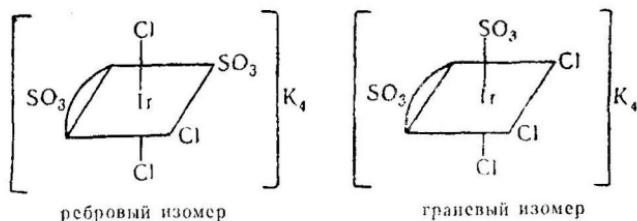
Связи металл — адденд в соединениях Ir (III) менее ковалентны, чем в соединениях четырехвалентной платины, и менее ионогенны, чем в комплексах трехвалентных родия и кобальта. Поэтому внутрисферные заместители в комплексах иридия (III) более лабильны, чем в платиновых аналогах. Комpleксы в растворе подвергаются гидратации и как следствие этого — изомеризации.

Изомерия комплексных соединений иридия (III) довольно мало изучена. Известно несколько пар геометрических изомеров:

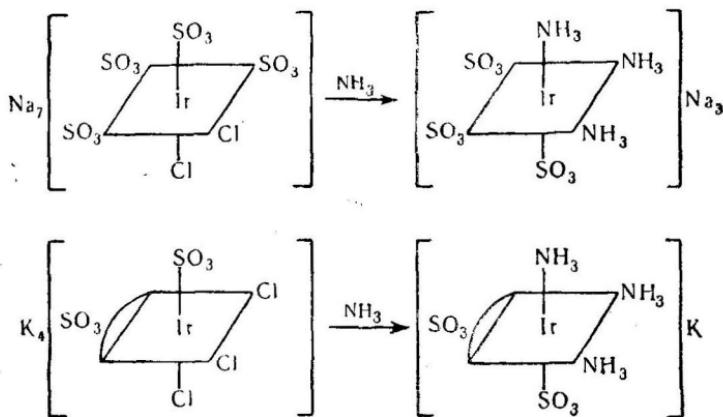


Структура комплексов трехвалентного иридия охарактеризована также недостаточно. Выводы о строении тех или иных веществ в большинстве случаев делаются в результате химических превращений комплексов, причем есть предположение, что изомеризация во всех рассматриваемых случаях отсутствует. Так было установлено строение ряда сульфитаммиачных комплексов. Например, для комплексов состава $\text{Na}_7[\text{Ir}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_2]$ и $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3]$ на основании координационной теории можно ожидать образования следующих изомеров:

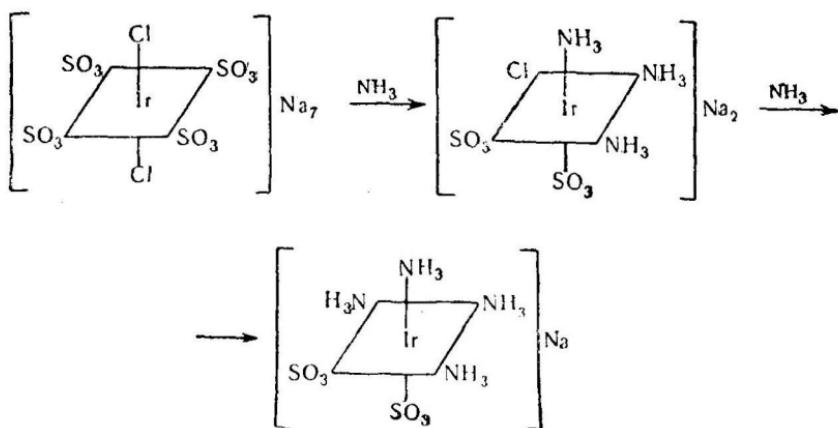


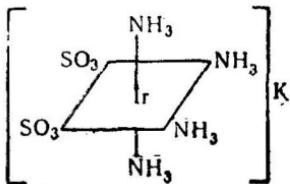
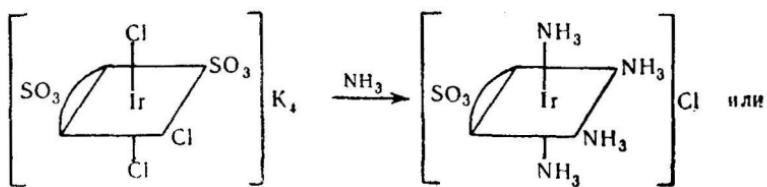


Образующиеся в результате взаимодействия K_3IrCl_6 с $KHSO_3$ и Na_3IrCl_6 с $NaHSO_3$ вещества имеют граневое строение, так как при действии аммиака каждое из них образует триаммины:



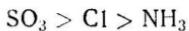
Если бы данное соединение имело ребровое строение, то при условии, что SO_3 , Cl и NH_3 имеют следующий порядок изменения трансвсияния: $SO_3 > Cl > NH_3$, реакция с аммиаком должна была привести к образованию тетрамина:





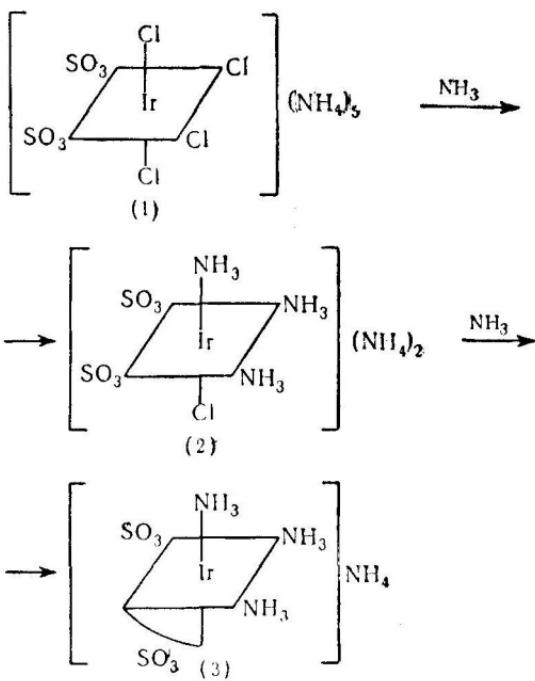
Некоторые геометрические изомеры, например, $\text{K}_3[\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, содержащие циклические группировки были расщеплены на оптические изомеры и таким образом было показано их *цис*-строение. С другой стороны, диоксалатодипиридинон производное $\text{K}[\text{IrPy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ не расщепляется на оптически деятельные антиподы, а поэтому предполагается его *транс*-строение.

Справедливость закономерности трансвлияния показана для комплексных сульфитсодержащих соединений иридия (III). SO_3^- -группа, занимающая во внутренней сфере в зависимости от условий опыта одно или два координационных места, обладает сильным трансвлиянием. У хлорогруппы величина трансвлияния ниже, чем у SO_3^- , а у NH_3 еще ниже, т. е. ряд трансвлияния имеет вид

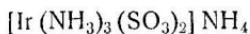


Рассмотрим с позиций закономерности трансвлияния некоторые реакции, протекающие с участием комплексов трехвалентного иридия.

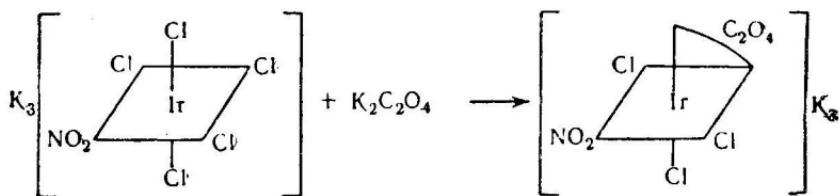
Взаимодействие *цис*- $(\text{NH}_4)_4[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]$ с аммиаком приводит к образованию граневого триаммина $\text{NH}_4[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$. Ди-сульфитотетрахлоропроизводное содержит три подвижных иона хлора, два из которых находятся в *транс*-положении к SO_3^- , а третий — на $\text{Cl}-\text{Ir}-\text{Cl}$ координате. Эти хлорогруппы замещаются в первую очередь с образованием дисульфитохлоротриаминосоединения (2):



В этом соединении SO_3 -группа имеет тенденцию к замыканию цикла, причем продукт второй реакции, соединение (3), будучи построено циклически, характеризуется большей устойчивостью, чем комплекс (2). Поэтому в результате взаимодействия дисульфитотетрахлориридата (III) аммония с аммиаком оказывается триаммин



Аналогичным образом, принимая, что NO_2 -группа обладает более высоким трансвлиянием, чем хлор, удается объяснить характер протекания реакции между оксалатом калия и нитропентахлориридатом (III) калия.

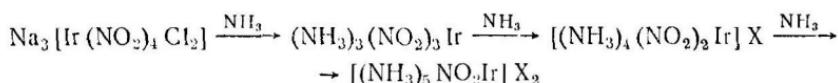


Комплекс $\text{NO}_2\text{Cl}_5\text{IrK}_3$ содержит хлорогруппы двух типов. Одна из них, находящаяся в *транс*-положении к нитрогруппе, характеризуется наибольшей подвижностью (в силу более высокого по сравнению с хлорогруппой трансвлияния). Поэтому при взаимо-

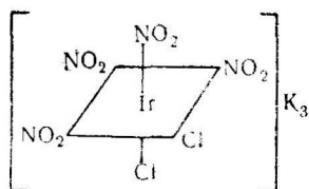
действии с оксалатом калия в первую очередь замещается хлорогруппа на NO_2 — Pt — Cl координате, а затем оксалатоцикл замыкается в результате вытеснения одной из хлорогрупп на дихлорокоординате.

Используя закономерность трансвлияния, можно судить о строении комплексов на основании исследования реакций внутрисферного замещения.

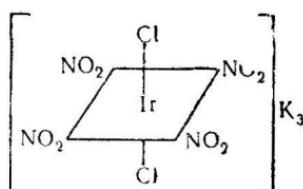
Так, известно, что при действии аммиака на дихлоротетранитроиридат (III) натрия последовательно образуются три-, тетра- и пентаммины:



Для дихлоротетранитросоединений можно предсказать существование двух изомеров

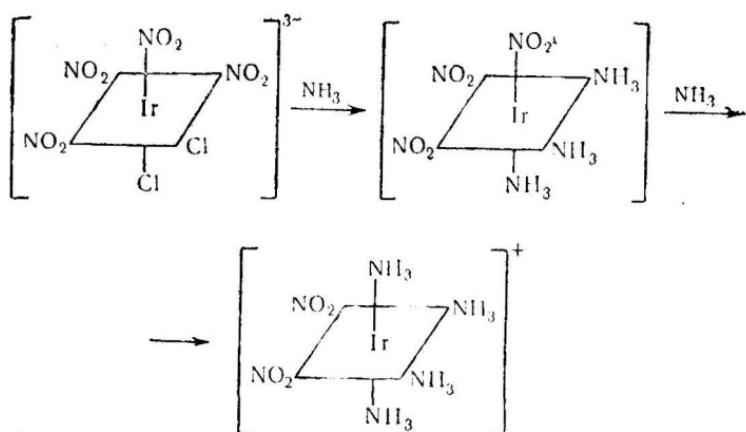


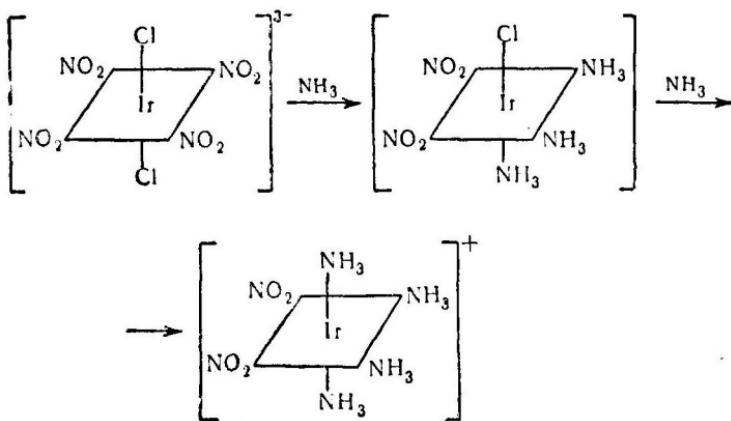
трансевый изомер



ребровый изомер

Вследствие более высокого трансвлияния NO_2 -группы каждый из них при взаимодействии с аммиаком должен был бы дать следующие продукты:





Факт образования при взаимодействии с аммиаком тринитросоединения, а не динитрохлорокомплекса дает основание принять рассматриваемому тетранитродихлороиридату (III) граневое строение. Тогда можно допустить *цис*-строение образующихся при взаимодействии с аммиаком аминов.

Реакция внедрения аммиака во внутреннюю сферу $(NO_2)_2(NO_2Cl)_2IrNa_3$ не останавливается на стадии образования триамина вследствие большей по сравнению с Pt (IV) степенью ионогенности связи центральный ион — адденд.

В силу этой причины, общей для всех комплексов трехвалентного иридия отклонения от закономерности трансвлияния в химии иридия встречаются гораздо чаще, чем в области платиновых соединений.

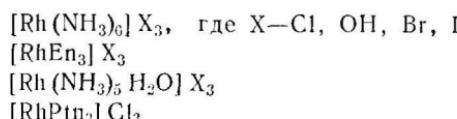
ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ

Родий, как и другие элементы восьмой группы, является одним из наиболее типичных комплексообразователей. Простые соединения родия крайне немногочисленны и в большинстве случаев в твердом состоянии представляют собой полимерные многоядерные соединения с тетраэдрическим или октаэдрическим окружением центрального иона.

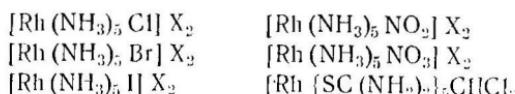
Комплексы одновалентного родия также встречаются редко. Двухвалентный родий, по-видимому, не образует комплексных соединений.

Для родия трехвалентное состояние еще характернее, чем для иридия. Характер связей в этих соединениях более ионогененный по сравнению с комплексами иридия (III). Со структурной точки зрения эти соединения охарактеризованы меньше, чем соответствующие комплексы Co (III) и Ir (III).

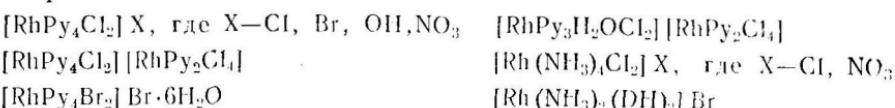
Среди комплексов этого элемента известны производные следующих типов:



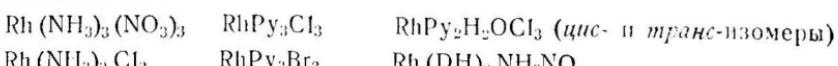
пентаминоокомплексы:

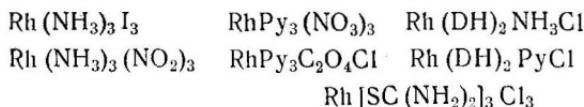


тетраминокомплексы:

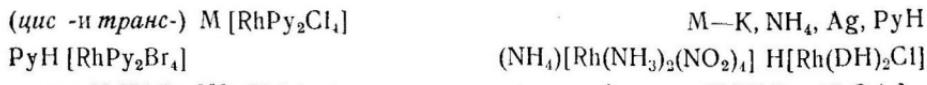


триаминокомплексы



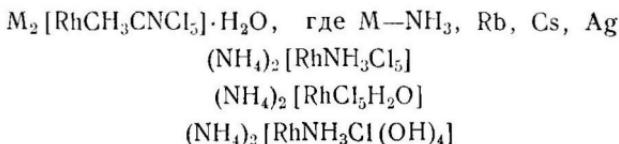


диаминокомплексы:

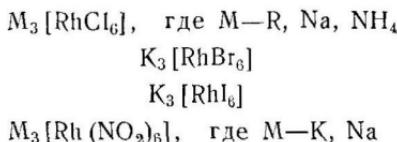


транс- $\text{M}[\text{RhPy}_2\text{NO}_3\text{Cl}_3]$ (*цис*-изомер не известен) *транс*- $\text{K}[\text{RhPy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

моноаминокомплексы:



гексацидокомплексы:

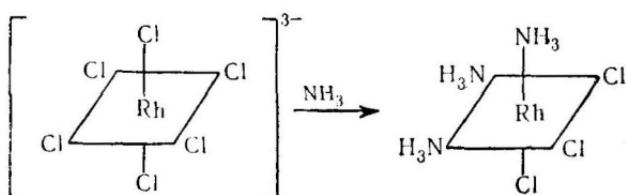
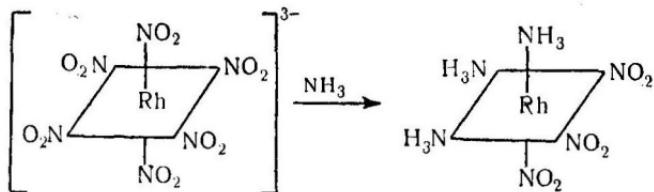


пентацидокомплексы:



К многоядерным комплексам одно- и трехвалентного родия относятся $\text{M}[\text{Rh}(\text{RCOO})_2]$, строение которого представлено ниже ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), и $\text{M}_3\text{Rh}_2\text{Cl}_9$, построенный в виде двух октаэдров, имеющих одну общую грань.

Закономерность трансвлияния оправдывается и в химии комплексных соединений родия. Например, при взаимодействии гексанитро- или гексахлорородиата (III) калия с аммиаком образуются довольно устойчивые триаммины, что объясняется малой

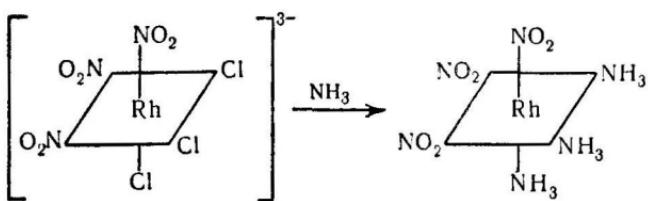


подвижностью ацидогрупп, находящихся в транс-положении к аммиаку.

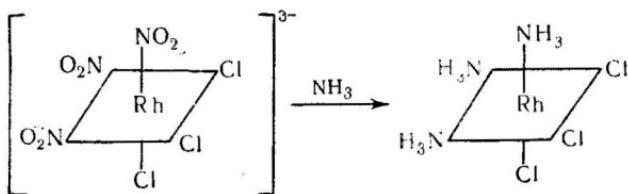
В исходном гексацидосоединении нитро- или хлорогруппы подвижны вследствие их высокой величины трансвлияния.

Реакция между тринитротрихлорородиатом (III) калия и аммиаком дает возможность сопоставить трансактивность хлоро- и нитрогрупп.

Если предположить, что нитрогруппа обладает более высокой трансактивностью, чем хлорогруппа, то хлорогруппа, лабилизованная нитрогруппой, будет замещаться на аммиак и конечным продуктом реакции окажется тринитросоединение.



Если же принять, что хлорогруппа характеризуется более высокой величиной трансактивности, то замещению будет подвергаться лабилизованная хлором нитрогруппа.



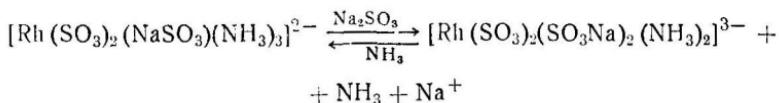
Образование в результате приведенной реакции триамминотринитрородия показывает, что в ряду трансактивности NO_2 -группа стоит левее хлора, т. е. обладает большим трансвлиянием ($\text{NO}_2 > \text{Cl}$).

На основании некоторых реакций внутрисферного замещения можно судить о строении комплексов.

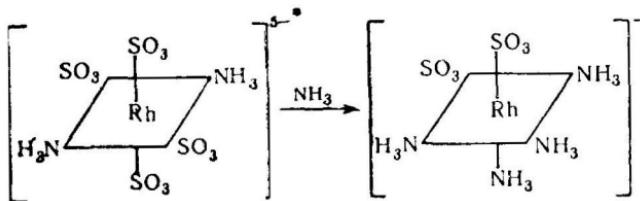
Так, в результате исследования ряда сульфитосоединений трехвалентного родия установлено, что SO_3 и особенно SO_3Na^* характеризуются высокой трансактивностью, превышающей трансактивность хлора. Кроме того, известно, что триамминодисульфитонатрийсульфитородий (III) при обработке сульфитом натрия дает диамминодисульфитодинатрийсульфитородий (III).

* Для объяснения ряда свойств комплексных сульфитосоединений родия (III) В. В. Лебединским было высказано предположение о существовании во внутренней сфере комплексов недиссоциированных SO_3Na^+ -групп.

Последний при действии аммиака вновь переходит в исходное соединение.

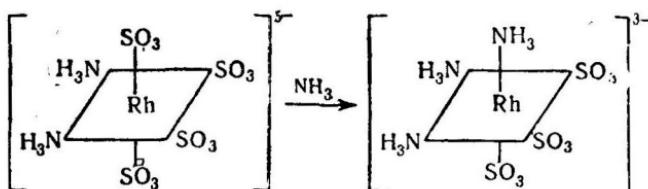


Предположим, что диаммин $[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{NaSO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^{3-}$ содержит $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$ координату. Тогда, принимая во внимание низкую трансактивность аммиака и высокое трансвлияние SO_3^{2-} и особенно SO_3Na^- можно предвидеть, что взаимодействие с NH_3 пойдет таким образом:

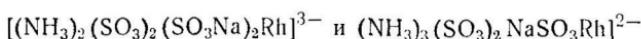


Так как исходное соединение содержит две подвижные $\text{SO}_3-\text{Pt}-\text{SO}_3$ координаты, то конечным продуктом взаимодействия может быть только тетраммин.

Если цис-изомер $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2]^{2-}$ содержит только одну подвижную SO_3 -группу, то при взаимодействии диаммина* с аммиаком может получиться только триаммин, в котором SO_3 -группы будут инертны вследствие низкой трансактивности NH_3 .

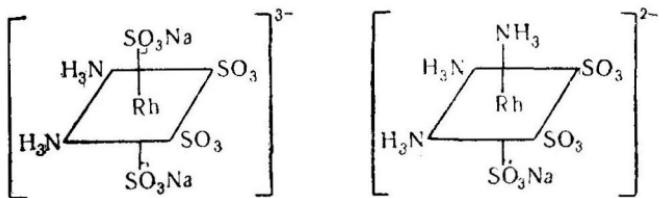


В результате реакции с аммиаком действительно образуется триаммин, поэтому для исходного диаммина следует принять цис-формулу. Так как при взаимодействии динатрийсульфитопроизводного с аммиаком было получено мононатрийсульфитосоединение, то для комплексов

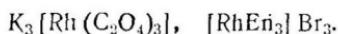


* Положение Na^+ в этой формуле не учитывается.

более вероятно следующее расположение ионов натрия:



Вследствие высокой степени ковалентности связей центральный ион — адденд для циклических комплексов Rh (III) известны оптические изомеры. К таким соединениям относятся



Для родия характерно образование интересных с теоретической точки зрения многоядерных комплексов, содержащих во внутренней сфере анионы муравьиной, уксусной или пропионовой кислот (рис. 17). Комплекс содержит четыре мостиковые группы

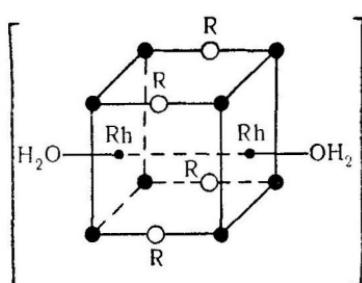


Рис. 17. Строение многоядерных комплексов родия с некоторыми органическими кислотами ($\text{R}-\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 и т. д.)

$-\text{C}=\text{O}$, расположенные вдоль ребер куба, в центре двух граней которого расположены два иона Rh (I). В центре куба находится электронное облако, осуществляющее связь Rh—Rh. Координационное число родия (I) дополняется до шести в результате координации аддендов X (Py, NH_3 , NO_2).

Адденды X обладают большой

подвижностью, что обусловлено высокой трансактивностью электронов.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

В ряду Ir, Rh, Co уменьшается устойчивость высшего валентного состояния элемента. Крайне немногочисленны комплексы Rh (I). Кобальт существует в двух- и трехвалентном состоянии. Комплексы Co (II) менее устойчивы и более ионогенны, чем Co (III). Для трехвалентного кобальта характерно координационное число 6; двухвалентный металл может координировать как 4, так и 6 групп. Комплексы, в которых координационное число равно четырем, обладают тетраэдрической конфигурацией, а гексакоординационные — октаэдрической.

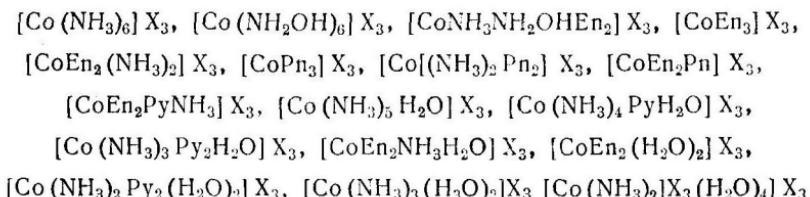
В соединениях гексакоординационного Co (III) связи Co (III) — адденд, отличаются большей степенью ионогенности по сравнению с платиной (IV).

Закономерности, оправдывающиеся для соединений платины, в ряде случаев оказываются справедливыми для комплексных соединений трехвалентных кобальта, родия и иридия. Специфика кобальтовых комплексов состоит в увеличении лабильности внутрисферных групп и ионов по сравнению с Pt (II), строении внутренней сферы четырехкоординационных комплексных соединений Co (II). Вследствие увеличения степени ионогенности связи центральный ион — адденд эффекты, обусловленные трансвлиянием выражены слабее и появляется тенденция к изомеризации. Соединения Co (III) в силу высокой подвижности групп сильнее подвержены гидратации, чем комплексы Pt. Поэтому в химии кобальта отступления от закономерности трансвлияния наблюдаются чаще, чем в комплексах двух- или четырехвалентной платины, не все превращения могут быть объяснены непосредственно трансвлиянием.

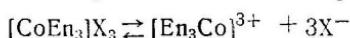
Большие затруднения в объяснении реакций комплексов Co (III), Ir и Rh вызваны отсутствием сведений об их строении. Отсюда вытекает необходимость параллельного проведения химических и рентгеноструктурных исследований.

§ 1. ОБЩИЙ ОБЗОР КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХ- И ТРЕХ- ВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

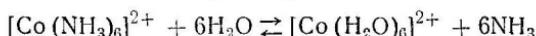
Соединения гексаминового ряда. Для двух- и трехвалентного кобальта характерно образование гексаминовых производных. Из них известны:



и некоторые другие. Производные трехвалентного кобальта в водных растворах весьма устойчивы и подвергаются диссоциации



При обыкновенной температуре или при нагревании кислых растворов гидролиз гексамминов кобальта (III) почти не идет. Соединения двухвалентного кобальта, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, значительно менее устойчивы, чем трехвалентного, и в отсутствии избытка NH_3 полностью гидролизуются:



Изомерия гексамминов двухвалентного кобальта не известна.

Гексамины трехвалентного кобальта циклического строения известны в двух оптически активных формах. Примеры такого типа соединений приводятся в главе II.

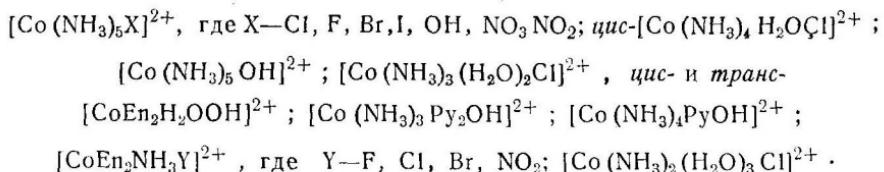
Гексамины Со (III), содержащие во внутренней сфере несколько разнородных заместителей, образуют геометрические изомеры. Например, в процессе гидратации *cis*- $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ или OH

при расщеплении $[\text{Co}(\text{En}_2)_3]\text{X}_6$ в солянокислой среде полу-
 OH

чаются *cis*- $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соответствующий *транс*-изомер может быть выделен при действии соляной кислоты на *транс*- $[\text{En}_2\text{OH}\text{H}_2\text{OCo}]\text{Br}_2$.

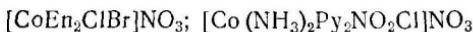
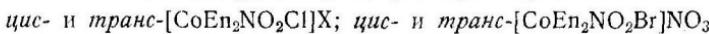
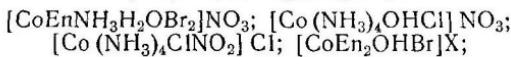
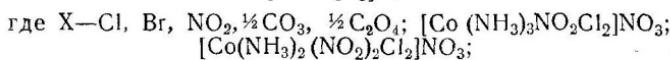
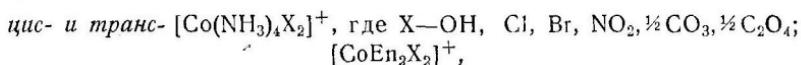
Аналогичным образом *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ в водном растворе в присутствии уксусной кислоты переходит в *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$, а *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{X}$ при выпаривании подкисленного соляной кислотой водного раствора дает *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Пентамины трехвалентного кобальта. Образование производных пентаминового ряда для двухвалентного кобальта нехарактерно. Для Со (III), наоборот, описано очень много производных этого типа, например:



Из приведенных пентаминосоединений трехвалентного кобальта видно, что комплексы, содержащие разнородные заместители, могут давать несколько изомерных форм. В частности, этилендиаминсодержащие пентамины расщепляются на оптически активные антиподы. Возможна и геометрическая изомерия этих соединений.

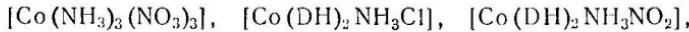
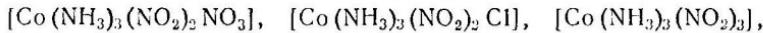
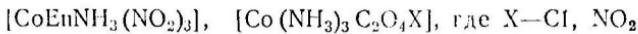
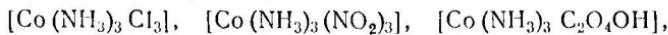
Тетрамины двух- и трехвалентного кобальта. Эти соединения известны как для двух-, так и трехвалентного состояния окисления кобальта. Тетрамины Co (III) имеют октаэдрическое строение. Часть соединений Co (II) также построена по типу октаэдра, однако в ряде случаев есть основания приписывать тетраминам Co (II) тетраэдрическое строение. Примеры тетраминов Co (III):



и др.

Изомерия тетраминосоединений хорошо изучена. Общеизвестны такие соединения, как *цис*-[Co(NH₃)₄Cl₂]X — *виолесоль*, *транс*-[Co(NH₃)₄Cl₂]X — *празеосоль*, *цис*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]X — *флавосоль* и *транс*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]X — *кроцеосоль*. Иногда преимущественной устойчивостью обладает один из изомеров. Например, вещества [Co(NH₃)₂Py₂(NO₂)₂]X и [CoEnNH₃H₂OCl₂]X известны только в *транс*-форме.

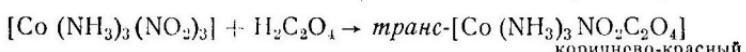
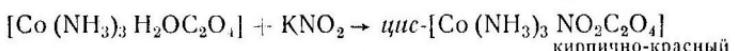
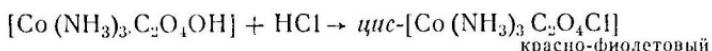
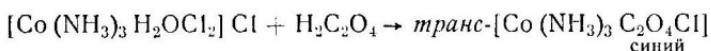
Триамины двух- и трехвалентного кобальта. Класс триаминов трехвалентного кобальта довольно многочислен. К ним относятся:



[Co(DH)₂H₂O_X], где X — однозарядный анион и др. Комплексы с диметилглиоксимом имеют плоское расположение молекул диметилглиоксими (см. гл. III).

Из двух теоретически возможных геометрических изомеров соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ описано лишь по одному изомеру.

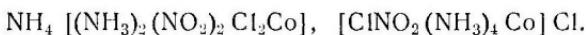
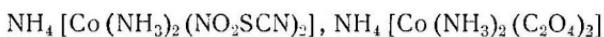
Комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{NO}_2]$ существуют в двух формах:



Однако, строение каждого из соединений нельзя считать доказанным.

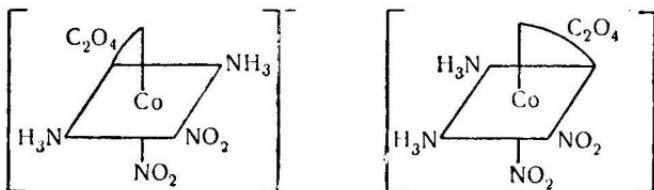
Сведения о комплексах двухвалентного кобальта триаминового типа малочисленны. Сюда относят CoPy_3X_2 , где $\text{X} = \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{HCOO}, \frac{1}{2}\text{SO}_4$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2$, где $\text{X} = \frac{1}{2}\text{SO}_4, \text{NO}_3$; $\text{CoPyThio}_2\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{CoPyEnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Комpleксы с тиомочевиной окрашены в розовый цвет, что рассматривается некоторыми авторами как доказательство тетраэдрического строения. Более достоверных сведений о строении этих соединений пока не получено.

Соединения ряда диаминов. Этому ряду принадлежат следующие комплексы анионного типа: $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$,

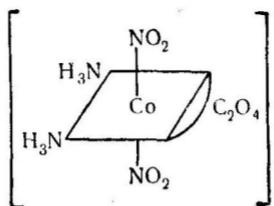


Единственный известный изомер $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ согласно рентгеноструктурным исследованиям имеет **транс-строение**.

Оксалатонитросоединение $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_2]$, для которого теория предвидит существование трех геометрических изомерных форм, известно в виде двух

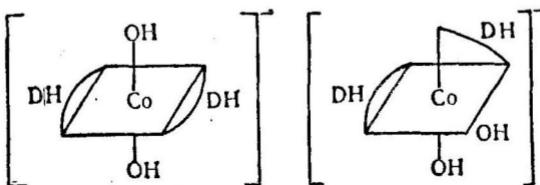


каждая из которых получается при взаимодействии диамминотетранитрокобальтата (III) калия со щавелевой кислотой. Возможно, что цис-диаммин $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_2]$ имеет другое строение:

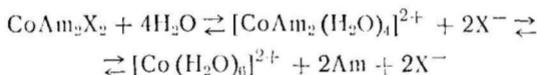


которое, однако, маловероятно вследствие высокого трансвлияния нитрогрупп.

Многочисленные соединения Co (III) с диметилглиоксимом $[Co(DH)_2XY]M$, где X, Y — NO_2 , SCN, Cl, Br, OH, также относятся к этому типу веществ. В большинстве случаев они содержат два остатка DH в *транс*-положении друг к другу. Однако описано два соединения состава $[Co(DH)_2(OH)_2]M$, строение которых отвечает следующим формулам:



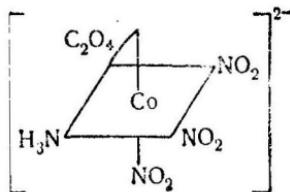
Комплексные диамины двухвалентного кобальта более распространены, чем три- иmonoамины. В некоторых случаях в диаминах реализуется координационное число 4; в других — соединения содержат гексакоординационный Co (II). Например, известно два изомера состава $[CoAm_2X_2]$, где X — Cl, Br. Одни соединения построены по тетраэдрическому типу; другие содержат гексакоординационный центральный ион и имеют цепочечное строение. Это своеобразная изомерия комплексов, связанная со способностью центрального иона проявлять различные координационные числа. Геометрические изомеры для соединений $CoAm_2X_2$ * не получены. В растворе комплексы $CoAm_2X_2$ гидролизуются:



Соединения monoаминоядра. Комплексы этого типа крайне малочисленны. Сюда относят недавно синтезированные производ-

* Эти соединения в твердом состоянии существуют в виде двух форм α - $CoAm_2X_2$ и β - $CoAm_2X_2$, отличающихся строением кристаллической решетки. Одна из них содержит мотивы с тетраэдрическим окружением Co (II), а другая построена в виде цепочки октаэдров.

ные трехвалентного кобальта: $\text{Na}_2[\text{CoNH}_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_3]$ и $\text{Cs}_2[\text{CoNH}_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_3]$, по-видимому, имеющие строение

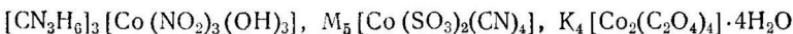
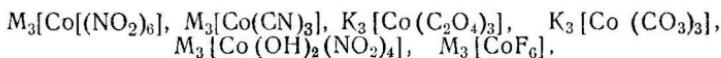


а также $\text{Na}[\text{CoNH}_3(\text{BO}_2)_5]$ и $\text{K}_2[\text{CoNH}_3(\text{CN})_5]$.

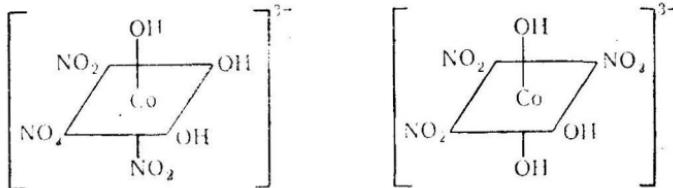
Предположения о строении нитрокомплекса основываются на генетических соображениях и характере трансвлияния нитро-группы.

Моноамины двухвалентного кобальта не известны.

Ацидосоединения. Эти соединения трехвалентного кобальта представлены следующими комплексами:



и некоторыми другими многоядерными комплексами. Из них только $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]$ известен в виде двух изомеров:



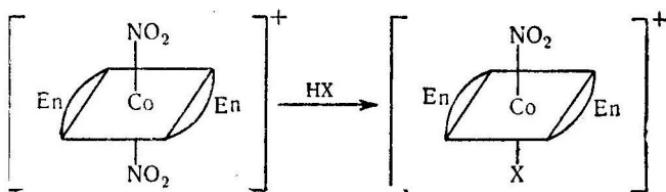
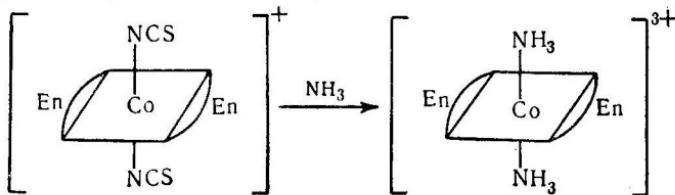
§ 2. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ МОЛЕКУЛЫ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ СОЛЕЙ

Образование такого типа соединений для кобальта еще менее характерно, чем для платины. Выделены следующие производные этого ряда: $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{NCS SCN}]\text{Ag}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$. Причины их образования те же, что и в случае аналогичных комплексов платины.

§ 3. РЕАКЦИИ ВНУТРИСФЕРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В литературе приводится довольно большое количество реакций, внутрисферного замещения, протекающих без изменения конфигурации. Если заранее известно, что реакция не сопровождается изомеризацией, то она может быть использована для

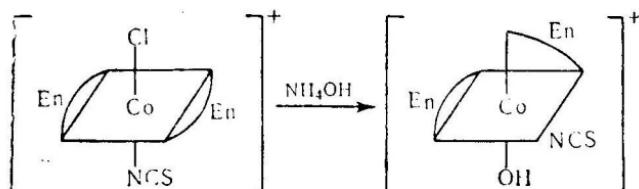
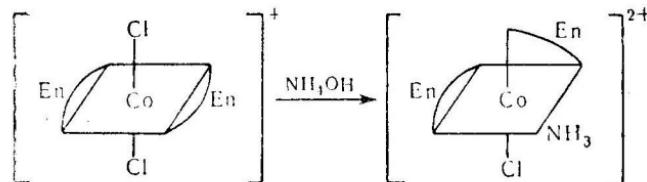
суждения о строении исследуемого комплекса. Без изменения конфигурации протекают следующие процессы



где $X = Cl, Br$.

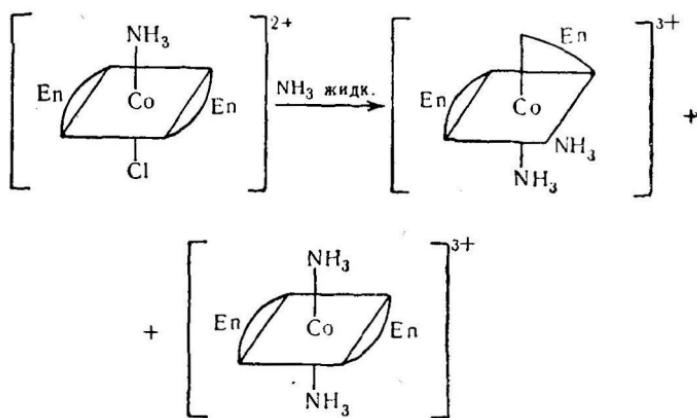
Последняя реакция показывает, что трансвлияние NO_2 -группы больше, чем хлора или брома, так как в противном случае единственным продуктом реакции должен быть дигалогенокомплекс. Однако генетические соотношения при реакциях внутрисферного замещения, найденные для комплексов двух- и четырехвалентной платины, в химии трехвалентного кобальта оправдываются далеко не всегда.

Вследствие увеличения лабильности комплекса в результате реакций внутрисферного замещения конфигурация комплекса может изменяться. Например, при взаимодействии *транс*-изомеров $[En_2Cl_2Co]^+$, $[En_2NH_3ClCo]^{2+}$, $[En_2SCNCICo]^+$ с аммиаком про-

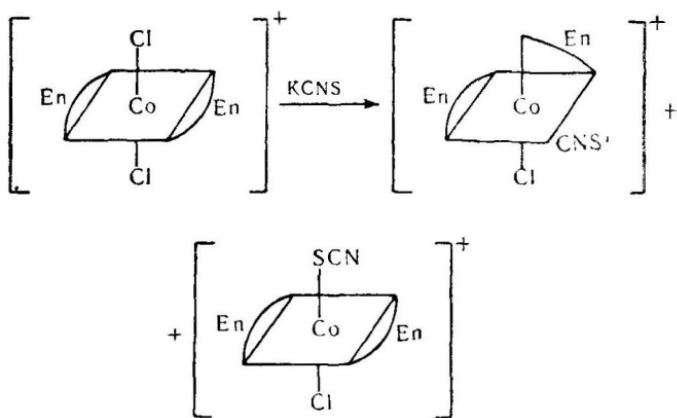


исходит перегруппировка молекул этилендиамина, причем образуются *цис*-диэтилендиаминосоединения.

В результате изомеризации исходного вещества или продукта реакции может получиться не один комплекс, а смесь изомеров. Это наблюдается при взаимодействии транс-[En₂NH₃ClCo]²⁺ с жидким аммиаком



или при действии роданида калия на [En₂Cl₂Co]⁺



Особенно часто такого рода перегруппировки протекают в соединениях, не содержащих стабилизирующих комплекс циклических группировок (табл. 41).

Механизм таких превращений не выяснен. Существующие теории изомеризации не могут полностью отразить и объяснить все многообразие процессов, протекающих в растворе комплексных соединений трехвалентного кобальта.

Таблица 41

Данные, иллюстрирующие явления изомеризации у комплексов трехвалентного кобальта, протекающие при химических реакциях

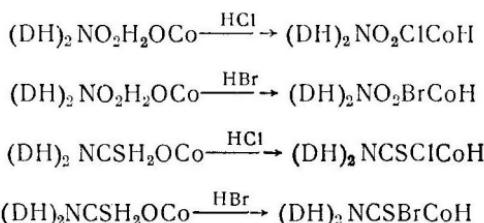
Исходные комплексы	Реагент	Продукт реакции	Соотношение образующихся изомеров в реакционной смеси	
			цис-	транс-
Транс-[CoEn ₂ Br ₂] Br	NH ₃ жидкый	[CoEn ₂ (NH ₃) ₂] Br ₃	20	1
Цис-[CoEn ₂ Br ₂] Br	" "	"	6	1
Транс-[CoEn ₂ NCSCl] NCS	" "	[CoEn ₂ NH ₃ NCS] ClNCS	2	1
Цис-[CoEn ₂ NCSCl] NCS	" "	"	1	1
Транс-[CoEn ₂ NCSBr] ClO ₄	" "	[CoEn ₂ NH ₃ NCS] BrClO ₄	2	1
Цис-[CoEn ₂ NH ₃ NCS] X ₂	KNCS	[CoEn ₂ (NCS) ₂] NCS	—	Преобладает
Транс-[CoEn ₂ NH ₃ NCS] X ₂	KNCS	"	—	—
Цис-[CoEn ₂ NH ₃ Cl] X ₂	Ag ₂ O	[CoEn ₂ NH ₃ OH] X ₂	Преобладает	—
Транс-[CoEn ₂ NH ₃ Cl] X ₂	Ag ₂ O	[CoEn ₂ NH ₃ OH] X ₂	—	Преобладает
Транс-[CoEn ₂ NCSCl] Cl	NH ₄ OH	[CoEn ₂ NCSOH] Cl	Преобладает	—
Цис-[CoEn ₂ NCSCl] Cl	KNCS	[CoEn ₂ (NCS) ₂] NCS	—	Преобладает
Транс-[CoEn ₂ Cl ₂] Cl	KOH	[CoEn ₂ H ₂ OOH] Cl ₂	Преобладает	—
Цис-[CoEn ₂ Cl ₂] Cl	NH ₄ OH	[CoEn ₂ H ₂ OOH] Cl ₂	—	Преобладает

Закономерность трансвлияния в целом оправдывается в химии комплексных соединений кобальта (III). Однако здесь пока еще есть некоторые неясности и противоречия.

Исследование комплексных глиоксиминов кобальта $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{XY}]^{n+}$ показало, что для них характерен следующий ряд трансвлияния:

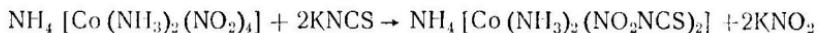


Поэтому при взаимодействии $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{ONO}_2]$ и $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{ONSC}]$ с соляной или бромистоводородной кислотами происходит образование только моногалогенозамещенных:



Если бы трансвлияние NCS- и NO_2 -групп было меньше, чем галогенов, то в результате взаимодействия с соляной и бромистоводородной кислотами должны были бы выделяться дигалогенопроизводные, так как в образовавшихся в приведенных реакциях комплексах единственными подвижными группами были бы не галогено-, а нитро- и изороданогруппы.

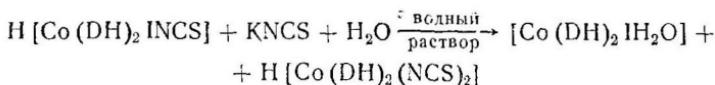
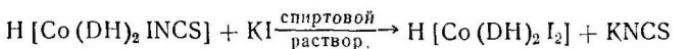
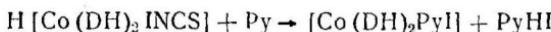
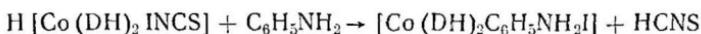
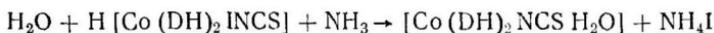
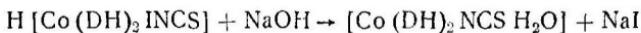
На более высокое трансвлияние NO_2 -группы указывает взаимодействие нитронитратопроизводных трехвалентного кобальта с роданидами, приводящее не к диродано-, а к нитроданокомплексам, а также взаимодействие $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ с KSCN. Согласно рентгеноструктурным исследованиям диамминтетранитрокобальтат (III) аммония имеет *транс*-строение. Реакция между этим комплексом и роданидом калия протекает в соответствии со схемой



Если бы трансвлияние NO_2 было меньше, чем у изороданогруппы (связь с центральным ионом в изороданогруппе осуществляется через N), то единственным продуктом реакции вследствие лабилизации NO_2 -групп на $\text{NO}_2-\text{Co}-\text{NCS}$ координате было бы тетрагиданосоединение $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$. При действии нитрита калия динитроданокомплекс переходит в исходный тетранитрит $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. OH-группа и галогены характеризуются более низким трансвлиянием, чем NO_2 -группа.

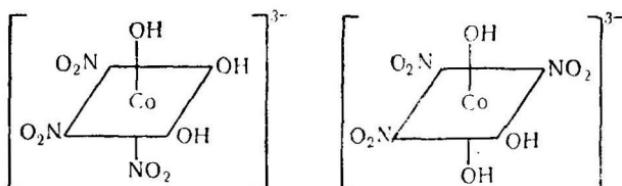
С другой стороны, трансвлияние роданогруппы может быть выше, чем нитрогруппы. Например, взаимодействие $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]$ с роданидом калия через стадию нитророданокомплекса $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{NO}_2\text{NCS}]^-$ приводит к аквароданопроизводному $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{ONCS}]$.

Трансвлияние некоторых групп зависит от pH среды. Так, при pH 7—8 и выше трансвлияние NCS-группы выше, чем иода. При pH ниже 6 NCS-группа оказывается менее сильным по трансактивности аддендом, чем иодогруппа. Наконец, при pH равном 6 трансвлияние иodo- и изороданогруппы приблизительно одинаково. Подобная кажущаяся аномалия становится понятной, если учесть возможность образования связей роданогруппы с Co (III) через азот (изороданогруппа) или через серу (роданогруппа). Следовательно, в зависимости от кислотно-основных свойств вступающего в реакцию с $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{INCS}]$ соединения ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, NaOH , Py, KI , KSCN) замещению подвергается или иодо-, или NCS-группа:

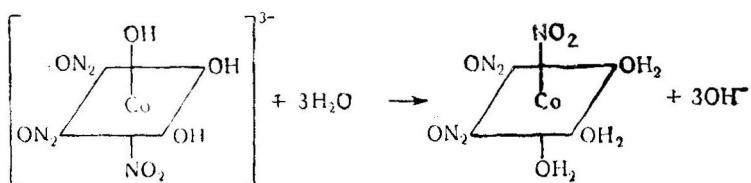


Ряд трансактивности был выведен в результате исследований реакций внутрисферного замещения.

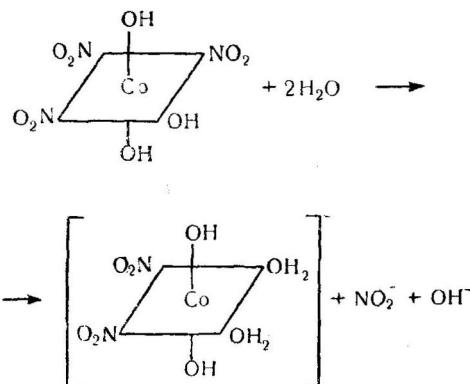
Однако высокая трансактивность аддендов проявляется в многочисленных физико-химических свойствах комплексов. Например, из двух изомеров:



более щелочными свойствами отличаются растворы *цис*-изомера. Этот факт служит подтверждением более высокого трансвлияния нитрогруппы по сравнению с внутрисферным гидроксилом, вследствие чего *цис*-изомер в растворе подвергается гидратации



тогда как *транс*-тринитротригидроксопроизводное содержит инертную, вследствие низкой трансактивности OH-группы, OH-Co-OH координату:

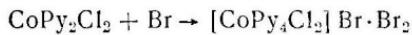
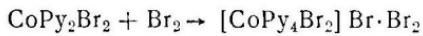


§ 4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

Вследствие более высокой устойчивости комплексов трехвалентного кобальта по сравнению с двухвалентным окисление соединений последнего идет даже под действием кислорода воздуха. Пропускание тока воздуха в раствор соли Co (II), содержащий комплексообразователи, — обычный метод получения комплексов Co (III).

Генетические соотношения, наблюдаемые при переходе от тетра- к гексакоординационным комплексам платины, не оправдываются при переходе к производным кобальта, вследствие тетраэдрического строения соединений Co (II) с координационным

числом четыре. Примерами таких реакций служат изученные А. В. Бабаевой и И. Б. Барановским следующие:



Процесс окисления сопровождается присоединением к молекуле окисленного вещества одной молекулы брома.

Кислородом и хлором указанные соединения не окисляются.

ГЛАВА XII

ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ЕГО СПОСОБНОСТЬ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ

Рассматривая способность элемента к комплексообразованию, необходимо учитывать в первую очередь два фактора:

многообразие аддендов, которые могут координироваться данным элементом, т. е. разнообразие типов комплексных соединений, образуемых им;

характер связей между этим элементом и аддендом (ионность или ковалентность, прочность связи).

Прочность связи, зависящая от многих факторов (заряда центрального иона, природы центрального иона и аддента, знака и величины заряда образуемого комплекса, наличия во внутренней сфере циклических группировок, включающих центральный ион, и, наконец, природы внешнесферных группировок) не может быть непосредственно приведена в соответствие с типом связи.

При характеристике комплексообразующей способности элемента необходимо учитывать то, что один и тот же элемент в разных валентных состояниях может давать с одними и теми же аддендами комплексы различной устойчивости и каждый элемент образует комплексы с аддендами, содержащими определенные атомы донора. Например, элементы II группы главной подгруппы дают комплексы с кислород- и фторсодержащими аддендами, тогда как их бромо- или иодокомплексы неизвестны. Для наиболее типичных комплексообразователей — элементов VIII группы — связи $\text{Me}-\text{S}$ или $\text{Me}-\text{N}$ характернее и прочнее, чем связи $\text{Me}-\text{O}$. Следовательно, чем больше группа аддендов, образующих с данным элементом комплексы, и чем более устойчивыми они оказываются, тем более типичным комплексообразователем является этот элемент.

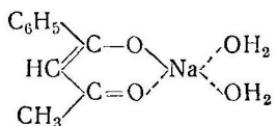
§ 1. ПЕРВАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА

Низкий заряд и большой радиус ионов щелочных металлов является причиной малой комплексообразующей способности этих элементов. Для них не характерны комплексы ни с азот-

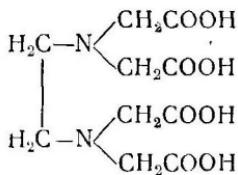
или серусодержащими заместителями, ни с галогенами. Поэтому получающиеся при непосредственном взаимодействии аммиака с безводными солями щелочных металлов аммиачные комплексы легко разрушаются при действии H_2O . Наиболее устойчивые аммиакаты дают галиды лития. В водном растворе лития установлено присутствие аммиачных комплексов.

Известны многочисленные кристаллогидраты солей щелочных металлов, которые приближенно можно считать аквакомплексами. Тенденция к координации кислородсодержащих заместителей закономерно падает от лития к цезию.

Для более легких элементов I группы известны комплексы с некоторыми органическими производными. Устойчивость их возрастает вследствие образования циклов. Соединение Na^+ с бензоилацетоном



не разрушается вплоть до температуры плавления (115°) и может быть перекристаллизовано из 95%-ного этилового спирта. Аналогичны производные Na^+ и салицилальдегида и т. п. Этилендиаминтетракусная кислота



и аналогичные ей нитрилотриуксусная (Nta) $\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ | \\ N-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$
и 2-сульфоанилиндиуксусная (Saa) $\begin{array}{c} SO_3H \\ | \\ CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$

кислоты дают комплексы с Li , константы нестабильности которых приведены в табл. 42. Из данных таблицы видно, что комплексообразующая способность при переходе от Na (I) к Li (I) возрастает.

Аналогичные соединения калия и цезия не известны.

Побочная подгруппа (медь, серебро, золото). В противоположность элементам главной подгруппы Cu , Ag и Au дают довольно устойчивые комплексы с галогенами, аминами, серусодержащими и отчасти с кислородсодержащими заместителями, т. е. в этом смысле они представляют собой характерные комп-

Константы нестойкости (K) комплексов лития и натрия с этилендиаминтетрауксусной (H_4EDTA), нитрилотриуксусной (H_3Nta) и 2-сульфоанилиндиуксусной (H_2Saa) кислотами

Формула соединения	K
$NaSaa^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
$LiSaa^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$NaEDTA^{3-}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$LiEDTA^{3-}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
$NaNta^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
$LiNta^{2-}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$

Стереохимия некоторых комплексов меди

Формулы соединений	Кристаллографическое координационное число	Строение комплекса	Метод исследования строения комплекса
Одновалентная медь $[Cu\{SC(NH_2)CH_3\}_4]Cl$	4	Тетраэдрические структурные единицы CuS_4	Рентгенографический
$(NH_4)_2^+CuX_3$, где X—Cl, Br	4	Тетраэдрические структурные единицы CuX_4	»
Cs_2CuCl_3	4	Тетраэдры $CuCl_4$	»
$K_2^+CuCl_3$	4	Тетраэдры $CuCl_4$	»
$K_3^+Cu(CN)_4$	4	Тетраэдры $Cu(CN)_4$	»
Двухвалентная медь $CuPy_2Cl_2$	6	Октаэдрическое	»
$Cu(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 2H_2O$	4	Плоское	Рентгенографический и кристаллооптический
$[CuCl_2(H_2O)_2]$	4	Плоское	Рентгенографический
$Cs_2^+CuCl_4$	4	Плоское	»
$[CuEn_2]^{2+}$	4	Плоское	»
$CsCuCl_3$	4	Плоские структурные единицы $CuCl_4$	»

Стереохимия комплексных соединений серебра

Формулы соединений	Кристаллографическое координационное число	Строение комплекса	Метод исследования строения комплекса
Одновалентное серебро			
CsAg_2I_3	4	Бесконечные цепи тетраэдров AgI_4	Рентгенографическое
K_2AgI_3 , Rb_2AgI_3	4	Бесконечные цепи тетраэдров AgI_4	»
$(\text{NH}_4)_2\text{AgI}_3$	4	Бесконечные цепи тетраэдров AgCl_4	»
Cs_2AgCl_3	4	Тетраэдры AgS_4	»
$[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$	4		
Двухвалентное серебро			
$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2\text{Ag}]$	4	Плоское	Кристаллооптическое; изучение изоморфизма

Таблица 45

Стереохимия комплексных соединений золота

Формулы соединений	Кристаллографическое координационное число	Строение комплекса	Метод исследования строения комплекса
Одновалентное золото			
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}]_2$	4	Плоское	Рентгенографическое, кристаллооптическое. Измерение дипольного момента
$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Dipy}]$	4	Плоское	Рентгенографическое
$\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{o-ph en}],$ где $\text{M}=\text{K}, \text{Tl}, \text{NH}_4$	4	Плоское	»
Одно- и трехвалентное золото			
$\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$	6	Октаэдрическое окружение ионов Au (III) и линейное —	»
	2	Au (I) *	»

* Другие авторы придают этому комплексу плоское строение.

Формулы соединений	Кристалло-графическое координационное число	Строение комплекса	Место исследования строения комплекса
Трехвалентное золото			
I M $[AuCl_4]$	4	Плоские структурные единицы $AuCl_4$	Спектры комбинационного рассеяния
$[(CH_3)_4N] [AuCl_4]$	4	Плоские ионы $AuCl_4$	Рентгенографическое
$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$	4	Плоские ионы $AuCl_4$	Кристаллооптическое
$KAuCl_4$			
$(CH_3)_3PAuBr_3$	4	Плоское	Рентгенографическое

Таблица 46

Сравнительная характеристика устойчивости галогенокомплексов меди, серебра и золота

Формула комплекса	Константа нестойкости (K)
$CuBr_2^-$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuI_2^-	$1,75 \cdot 10^{-9}$
$AgBr_2^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
AgI_3^{2-}	$1,4 \cdot 10^{-14}$
AgI_4^{3-}	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$AuBr_2^-$	$4 \cdot 10^{-13}$
$CuCl_3^{2-}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$
$AgCl_3^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
$AgCl_4^{3-}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$CuCl_2^-$	$3,3$
$AuCl_4^-$	$5 \cdot 10^{-22}$

лексообразователи. Для одновалентных Cu (I), Ag (I) и Au (I) известны комплексы с аналитическими координационными числами 2 и 3. Более детальное изучение соединений этих элементов (рентгеноструктурное исследование, измерение магнитного момента соединения, применение кристаллооптического метода) показывает, что кристаллографическое координационное число цен-

трального иона в этих соединениях в большинстве случаев равно четырем. Комплексы эти имеют цепочечную структуру с плоским или тетраэдрическим расположением аддендов около центрального иона. Например $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_3$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_3$ содержат в своем составе бесконечные цепочки тетраэдров CuCl_4^{3-} или CuBr_4^{3-} . Есть сведения относительно линейного строения комплексов двухкоординационных Cu (I) и Ag (I).

Ионы Cu (II), Ag (II) и Au (III) координируют вокруг себя по четыре или шесть заместителей. При этом образуется комплекс с плоским тетраэдрическим или октаэдрическим расположением аддендов вокруг центрального иона. Такой структурой обладает в твердом состоянии Cs_2AuCl_5 (рис. 18). Данные по стереохимии комплексов меди, серебра и золота приводятся в табл. 43, 44, 45.

Галогенокомплексы меди, серебра и золота. Сравнивая комплексные галогенпроизводные Cu (I), Ag (I) и Au (I) (табл. 46), можно сказать, что наименьшей устойчивостью обладают соединения меди (I), затем — Ag (I) и, наконец, — Au (I), а в зависимости от природы галогена устойчивость комплекса падает от иода к хлору ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$).

Комплексные галогенпроизводные двухвалентных золота и серебра не описаны. Соединения же двухвалентной меди нестойки не в смысле диссоциации внутренней сферы на центральный ион и адденд, а вследствие окислительно-восстановительного взаимодействия Cu (II) с галогенид-ионами.

Галогенокомплексы трехвалентных меди и серебра неизвестны, тогда как комплексы типа AuX_4^- (Х — галогеногруппа) довольно устойчивы (см. табл. 46). Устойчивость комплексов золота увеличивается при переходе от соединений Au (I) к производным Au (III), тогда как для комплексов меди наблюдаются обратные соотношения.

Кроме одноядерных галогенокомплексов, Ag (I) образует многоядерные производные типа $[\text{AgCl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ или $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{NO}_2\text{ClAgPt}]\text{NO}_3$ (стр. 145, 146 и 176).

Некоторые галогенокомплексы рассматриваемых металлов содержат во внутренней сфере, кроме галогеногрупп, другие адденды. Сюда относятся двухядерные производные $\overset{\text{R}}{\text{R}}\text{Au}^{\text{Br}}\overset{\text{R}}{\text{R}}\text{Au}^{\text{R}}$, где R — C_2H_5 и др., а также диаминосоединения двухвалентной меди: CuPy_2Cl_2 , CuPy_2Br_2 , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и т. д.

Вследствие невысокой степени ковалентности связей медь (II) — азот и медь (II) — галоген в растворе эти соедине-

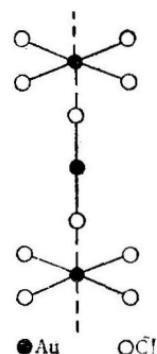
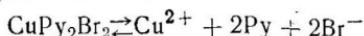


Рис. 18.
Строение
 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$
в твердом
состоянии

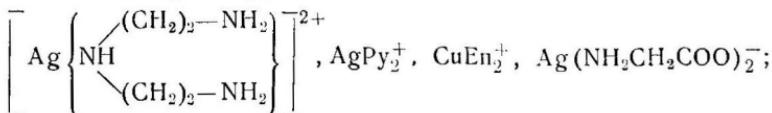
ния (как показывают измерения электропроводности и pH) полностью диссоциируют по схеме



Комплексные соединения меди, серебра и золота, содержащие связь металл—азот. К соединениям этого типа относятся:

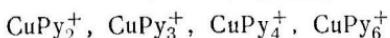
соединения меди: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\left[\text{Cu} \left\{ \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2 \end{array} \right\} \right]^{2+}$, CuPy_6^+ , CuPy_4^+ , CuPy_2^+ , CuPy_6^{2+} , CuPy_4^{2+} , CuPy_2X_2 , CuEn_3^{2+} , CuEn_2^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$;

соединения серебра: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, AgOxin_2 ,



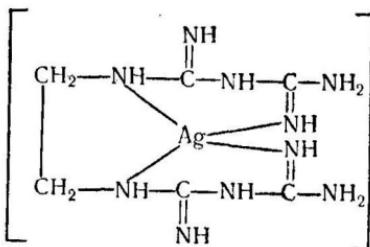
соединения золота: $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$

Аналитическое координационное число одновалентных элементов в большинстве случаев равно двум. Двух- или трехвалентные ионы меди, серебра или золота координируют четыре или шесть азотсодержащих заместителей (см. табл. 45). Сравнение устойчивости в водном растворе аммиакатов меди (I) и серебра (I) показывает, что в общем тенденция к координации аминов ослабляется в ряду Cu (I), Ag (I), Au (I) (табл. 47). С другой стороны, результаты полярографического исследования системы Cu (I) — пиридин показали, что в растворе присутствуют комплексные ионы:



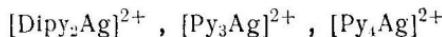
Методом растворимости было установлено, что максимальное координационное число Ag (I) в пиридиновых комплексах равно двум, а константа нестабильности образующегося в системе комплекса $[\text{AgPy}_2]^+$ $7,8 \cdot 10^{-5}$, т. е. ниже, чем константа диссоциации соответствующего медного аналога. Вследствие различия величин координационных чисел одно- и двухвалентной меди сравнительная характеристика устойчивости их комплексов затруднена.

Известно несколько аминопроизводных двухвалентного и трехвалентного серебра. Таков, например, комплекс с этилендибутиланидином:



Устойчивый при комнатной температуре он может быть перекристаллизован из подкисленного азотной кислотой раствора.

Аналогичны комплексы Ag (II) с дипиридилом и пиридином:



Крайняя неустойчивость двухвалентного состояния окисления серебра осложняет его сравнение с аналогичными комплексами Cu (II). В поддающихся сравнению случаях (например, соединения Ag (II) и Cu (II) с дипиридилом) оказывается, что для производных серебра (II) характерны более низкие значения констант нестабильности (см. табл. 47).

Таблица 47

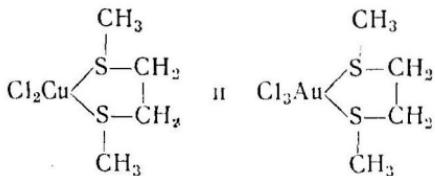
Общие константы нестабильности (K) комплексных производных меди, серебра и золота с азотсодержащими заместителями

Формула соединения	K
CuNH_3^+	$6,6 \cdot 10^{-7}$
AgNH_3^+	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,35 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$
CuPy_2^+	$4,6 \cdot 10^{-4}$
AgPy_2^+	$7,8 \cdot 10^{-5}$
CuPy_3^+	$3,1 \cdot 10^{-5}$
CuPy_4^+	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CuPy_6^+	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$\text{Cu}(\text{Dipy})_2^{2+}$	$6,3 \cdot 10^{-15}$
$\text{Ag}(\text{Dipy})_2^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-19}$

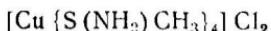
Соединения с серусодержащими аддендами. Образование связей M—S процесс очень характерный для элементов рассматриваемой подгруппы.

Как и в случае амино- и галогеносоединений одновалентные элементы (по данным химического анализа) проявляют аналитическое координационное число два, а согласно результатам рентгеноструктурного или кристаллооптического исследования в твердом состоянии четырехкоординационны. Тиосоединения ста-

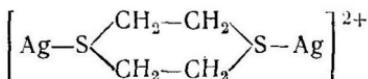
билизируют низшие валентные состояния меди и золота. Например, CuCl_2 и AuCl_3 с $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3$ дают:



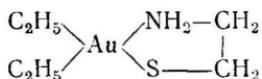
которые затем легко переходят в производные Cu (I) и Au (I). Аналогичным образом присутствие во внутренней сфере тиоацетамида приводит к увеличению устойчивости одновалентного состояния меди.



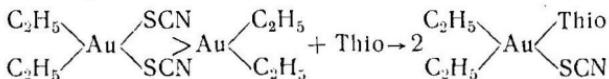
Сернистый аналог диоксана — дитиан образует мостиковое соединение с серебром:



Интересны алкилпроизводные золота. Например,



Роданогруппа, по-видимому, связана с золотом через серу. Так, $\{(C_2H_5)_2AuSCN\}_2$ легко взаимодействует с тиомочевиной



что рассматривается авторами этой работы как доказательство наличия связи Au—S в исходном дироданиде. Данные по измерению константы нестойкости роданопроизводных меди, серебра и золота даны в табл. 48.

Координация кислорода. Этот процесс мало характерен для ионов Cu, Ag и Au, причем тенденция к координации кислорода уменьшается от меди к золоту. Известны многочисленные кристаллогидраты солей Cu (II). Описаны довольно стойкие кислородсодержащие комплексы меди, устойчивость которых увеличивается вследствие образования циклов. Таковы многочисленные производные меди (II) и аминокислот. Аналогичные комплексы золота и серебра или нестойки или не существуют вовсе.

Координация углерода. Говоря об образовании связей центральный ион — углерод прежде всего следует рассмотр-

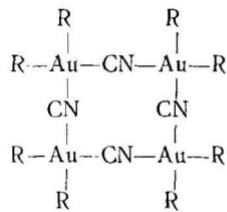
Таблица 48

Общие константы нестойкости (K) роданокомплексов меди, серебра и золота

Формула соединения	K
$\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$	$7,83 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$9,3 \cdot 10^{-11}$
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	10^{-23}
$\text{Au}(\text{SCN})_4^{3-}$	10^{-42}
$\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$	$6,5 \cdot 10^{-6}$

реть координацию цианогруппы, содержащей свободные электронные пары как у атома углерода, так и у азота.

Вопрос о строении большинства цианопроизводных пока не решен. Однако исследование диалкилцианида золота показало, что это соединение представляет собой тетramer:



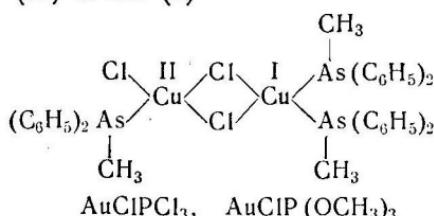
и содержит связи золото — углерод и золото — азот. Исследования инфракрасных спектров поглощения $\text{KAu}(\text{CN})_2$ подтверждают наличие в них связи $\text{Au}(\text{I})-\text{C}$. Комплексные цианиды $\text{Au}(\text{I})$ значительно прочнее, чем соединения $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ (табл. 49).

Таблица 49

Общие константы нестойкости (K) цианидных комплексов меди, серебра и золота

Формула соединения	K
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1 \cdot 10^{-24}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-32}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$8,10^{-22}$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$

Координация других элементов — доноров. Известны довольно многочисленные арсино- и фосфиносоединения Cu (I), Cu (II) и Au (I)



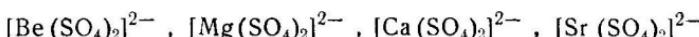
а также комплексы, в которых в качестве доноров выступают некоторые другие элементы.

§ 2. ВТОРАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Главная подгруппа. По сравнению с соответствующими щелочными металлами бериллий, магний, кальций и барий более склонны к образованию комплексов. При этом для них оказывается характерной координация фтор- и кислородсодержащих аддендов.

Тенденция к комплексообразованию сильно уменьшается от бериллия к барию.

Координация кислорода. Многие из простых (в обычном смысле слова) солей рассматриваемых металлов образуют кристаллогидраты, комплексы, содержащие во внутренней сфере анионы кислородных кислот или молекулы органических аддендов. К этим производным относят двойные соли типа шениотов:



Устойчивость сульфатов уменьшается от бериллия к стронцию. Аналогичные соотношения наблюдаются при рассмотрении некоторых внутрикомплексных соединений бериллия, магния и кальция, например, с трополоном и его производными (табл. 50).

К этому типу комплексов примыкают и органические производные: $(\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{||}}} \text{HC}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{||}}} \text{CH}_3)_2\text{Be}$, $[\text{MgPy}_2(\text{эфир})_2]\text{Cl}_2$ и др.

Соединение двухвалентного магния с ацетилацетоном ($K=2,16 \cdot 10^{-7}$) более устойчиво, чем соответствующее производ-

ное бериллия $(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{||}}} \text{HC}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{||}}} \text{CH}_3)_2\text{Be}$ ($K=2,36 \cdot 10^{-15}$).

Координация галогено содержащих аддендов. Двухвалентные кальций, стронций и барий не образуют галогенокомплексов. Для магния (II) описаны KMgF_3 и KMgCl_3 , кото-

ные, однако, согласно данным рентгеноструктурного исследования, не содержат комплексных ионов $[MgX_3]^-$. Другие комплексные галиды магния неизвестны.

Таблица 50

Общие константы нестойкости (K) кислородсодержащих комплексов элементов второй группы главной подгруппы

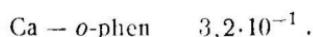
Тип комплекса	Константы нестойкости комплексов, образованных		
	Trop ⁻	β -Met ⁻	α -Met ⁻
$^{\circ}BeX_2$	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$8,0 \cdot 10^{-18}$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
MgX_2	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-11*}$	$2,5 \cdot 10^{-11*}$
CaX_2	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$

* Возможно образование комплексов $Mg(-\beta\text{Met})_3^-$, где $K=2,0 \cdot 10^{-14}$, и $Mg(\alpha\text{-Met})_3^-$, где $K=1,6 \cdot 10^{-13}$.

Для Be (II) характерно образование комплексных фторидов M_2BeF_4 , M_2BeF_3OH и гидролизующихся в растворе $BeBr_4^{2-}$ и $BeCl_4^{2-}$. Иодид-ион ё Be (II) ацидокомплексов не дает. Таким образом, в ряду Be, Mg, Ca, Sr, Ba наблюдается ослабление тенденции к координации галогенов.

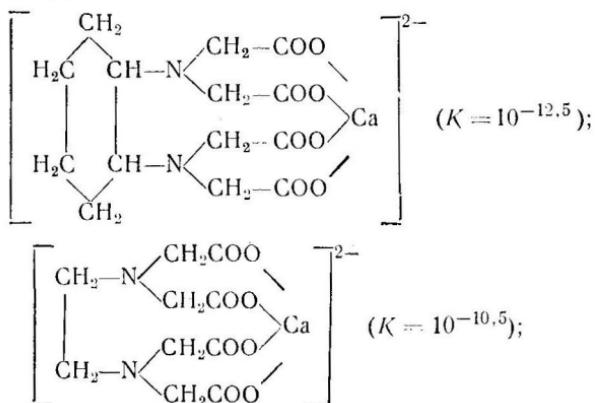
Координация азота. При взаимодействии аммиака с галидами рассматриваемых металлов в отсутствие воды образуются аммиакаты вплоть до типа $[M(NH_3)_8]X_2$. Аммиакаты Be (II) неустойчивы в водном растворе, вследствие сильной тенденции к координации кислорода воды или гидроксогрупп. В избытке аммиака и солей аммония констатировано присутствие в водном растворе аммиачных комплексов магния и кальция. Максимальное координационное число кальция (II) в этих условиях не превышает 6. Аналогичные комплексы бария (II) в растворе не существуют.

Используя эффект циклообразования, удалось получить сравнительно устойчивые комплексы Э (II) с *o*-фенантролином, причем устойчивость этих соединений падает от Mg (II) к Be (II). Константы диссоциации *o*-фенантролиновых (*o*-phen) комплексов Mg (II) и Ca (II) следующие:



Известны комплексы магния, кальция и бария с циклогексан-1,2-аминетрауксусной и этилендиаминетрауксусной кислота-

ми. Максимальной устойчивостью в этом случае обладают кальциевые производные:



Внутрикомплексные соединения магния, одновременно содержащие связи $\text{Mg}-\text{N}$ и $\text{Mg}-\text{O}$, например соединения с 8-оксихинолином и его производными, относятся к одним из наиболее важных комплексов этого элемента и служат для аналитического определения его и многих других элементов (табл. 51).

Таблица 51

Общие константы нестойкости (K) комплексов магния с производными 8-гидроксихинолина

Формула соединения	K
$\text{Mg}(\text{5-Moxin})_2$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mg}(\text{6-Moxin})_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mg}(\text{7-Moxin})_2$	$1,74 \cdot 10^{-9}$
$\text{Mg}(\text{2-Moxin})_2$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
$\text{Mg}(\text{Oxin})_2$	$1,55 \cdot 10^{-12}$

Из таблицы видно, что устойчивость комплексов с производными 8-оксихинолина довольно сильно зависит от строения органического аддента.

Аналогичные производные бериллия, кальция, стронция и бария либо нестойки, либо совсем не образуются.

Координация аддендов, содержащих в качестве донора другие элементы, для бериллия, магния, кальция, стронция и бария не характерна.

Побочная подгруппа. Для цинка, кадмия и ртути образование комплексов более характерно, чем для элементов главной подгруппы, причем цинк и кадмий проявляют при этом валент-

ность +2, а ртуть — +1 и +2. Комплексы этих элементов обладают тетраэдрической структурой, хотя для некоторых из них констатировано плоское строение (табл. 52). Особенно высокой устойчивостью обладают внутрикомплексные соединения этих элементов.

Таблица 52

Стереохимия комплексов элементов второй группы побочной подгруппы

Формула соединения	Кристаллографическое координационное число	Строение комплекса	Метод исследования строения комплекса
$Zn(CN)_4^{2-}$	4	Тетраэдр	Спектры комбинационного рассеяния Рентгенографический
ZnI_4^{2-}	4	»	»
$K_2Zn(CN)_4$	4	»	»
$(NH_3)_3ZnCl_5$	4	Тетраэдр $ZnCl_4$	»
$Zn(NH_3)_2X_2$, где $X = Cl, Br$	4	Тетраэдр	»
$BaCdCl_4$	4	Плоская конфигурация	Исследование изоморфизма
$K_2Cd(CN)_4$	4	Тетраэдр	»
$\{(C_2H_5)_3P\}_2Cd_2Br_4$	4	»	»
$(R_3P)_2CdX_2^*$	4	»	»
$Cd(NH_3)_4(ReO_4)_2$	4	»	»
$Cd(NH_3)_2Cl_2$	4	Полимерные октаэдры	»
$HgBr_4^{2-}$	4	Тетраэдр	Спектры комбинационного рассеяния Рентгенографический
HgI_4^{2-}	4	Тетраэдр	»
$(R_3P)_2Hg_2Br_4$	4	»	»
$(R_3As)_2Hg_2Br_4$	4	»	»
$(R_3P)_2HgBr_2$	4	Тетраэдр	»
$[CuEn_3][Hg(SCN)_4]$	4	»	»
$[Hg(CN)_4]$	4	»	»

* $R = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5$.

Координация кислорода. Это явление довольно распространено в химии цинка. При переходе к кадмию и ртутi тенденция к координации кислорода уменьшается. Например, максимальное число координированных OH-групп в гидроксо-комплексах Zn (II) равно 4, тогда как для Hg (I) — только 2. Однако как видно из данных, приведенных в табл. 53, константы нестойкости соответствующих соединений, ниже, чем у Cd (II) и Hg (II).

Таблица 53

Общие константы нестойкости (K) гидроксокомплексов цинка, кадмия и ртути

Тип комплекса	K		
	цинка	кадмия	ртути
$\text{M}(\text{OH})^+$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{M}(\text{OH})_2$	Не измерена	Не измерена	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$\text{M}(\text{OH})_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	Не измерена	Не измерена
$\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$	Не измерена	Не измерена

Координация азота. Для рассматриваемых элементов очень характерны комплексные аминосоединения (табл. 54).

Таблица 54

Общие константы нестойкости (K) некоторых комплексов цинка, кадмия и ртути с азотсодержащими аддендами

Формула соединения	K
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+*}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+**}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$
ZnEDTA^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-15}$
CdEDTA^{2-}	$1,4 \cdot 10^{-14}$
HgEDTA^{2-}	$1,6 \cdot 10^{-29}$

* Известны все комплексы вплоть до $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

** $\text{Hg}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ не известно.

Координация галогенов. Цинк, кадмий и ртуть образуют галогенокомплексы, содержащие в качестве аддендов фтор, хлор, бром и иод. Наибольшей устойчивостью обладают ртутные комплексы, наименьшей — соединения Zn (II). В ряду I, Br, Cl происходит уменьшение устойчивости комплексов (табл. 55).

Координация серы. Комплексы с серусодержащими аддендами особенно устойчивы у Hg (II), известны для Cd (II) и малохарактерны для Zn (II) (табл. 56).

Таблица 55

Общие константы нестойкости галогенокомплексов цинка, кадмия и ртути

Тип комплекса	<i>K</i>		
	хлорокомплексов	бромокомплексов	иодокомплексов
ZnX ⁺	1,54	Не измерена	20
ZnX ₃ ⁻	0,71	» »	Не измерена
CdX ⁺	4,5·10 ⁻²	1,78·10 ⁻²	8,3·10 ⁻³
CdX ₃ ⁻	3,4·10 ⁻³	Не измерена	Не измерена
CdX ₄ ²⁻	9,3·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁷
CdX ₆ ⁴⁻	3,8·10 ⁻³	Не измерена	1,0·10 ⁻⁶
HgX ⁺	5,4·10 ⁻⁶	0,89·10 ⁻⁹	1,35·10 ⁻¹³
HgX ₃ ⁻	1,2·10 ⁻¹⁴	Не измерена	Не измерена
HgX ₄ ²⁻	1,2·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻²⁴	1,5·10 ⁻³⁰

Таблица 56

Общие константы нестойкости (*K*) комплексов кадмия и ртути с тиомочевиной

Формула соединения	<i>K</i>
CdThio ²⁺	2,63·10 ⁻²
CdThio ₃ ²⁺	1,2·10 ⁻³
HgThio ²⁺	1,2·10 ⁻²²
HgThio ₃ ²⁺	3,2·10 ⁻²⁴
HgThio ₄ ²⁺	1,1·10 ⁻²⁸

Таблица 57

Общие константы нестойкости (*K*) цианидных комплексов цинка, кадмия и ртути

Формула комплекса	<i>K</i>
Zn(CN) ₄ ²⁻	1,3·10 ⁻¹⁷
Cd(CN) ₄ ²⁻	1,41·10 ⁻¹⁹
Hg(CN) ₄ ²⁻	4,0·10 ⁻⁴²

Координация углерода. Цианогруппа присоединяется к Zn (II), Cd (II) и Hg (II) через углерод. Для цианосоединений сохраняется та же закономерность, что и для уже рассмотренных веществ, а именно: цианосоединения Zn (II) в растворе менее устойчивы, чем соответствующие комплексные цианиды Cd (II) и Hg (II) (табл. 57).

§ 3. ТРЕТЬЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Бор. Алюминий. Для бора и алюминия характерно образование связей M—O и M—F. Такие соединения обладают довольно высокой устойчивостью. Особенно прочными оказываются комплексы, содержащие циклические группировки, например, с салицилальдегидом (табл. 58):

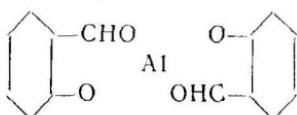
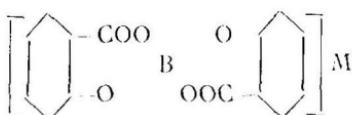


Таблица 58

Стереохимия соединений элементов третьей группы

Формулы соединения	Строение комплекса	Метод исследования строения комплекса
NaAlCl ₄	Тетраэдры AlX ₄ ⁻	Рентгенография
Al ₂ X ₆ , где X—Cl, Br, I	Тетраэдры AlX ₄ ⁻	»
LiAlH ₄	Тетраэдры AlH ₄ ⁻	ИКС и спектры комбинационного рассеяния
Ga ₂ Cl ₆ Ga ₂ Br ₆	Тетраэдры GaX ₄ ⁻	Дифракция электронов
In ₂ X ₆ , где X—Cl, Br, I	Тетраэдры InX ₄ ⁻	» »
InI ₃	Тетраэдры InI ₄ ⁻	Рентгенография
[Tl Thio ₄] NO ₃	Плоские TlThio ₄ ⁺	»
M ₃ Tl [acac] ₃	Тетраэдр	»
[Tl (o-phen) ₂] NO ₃	Плоские ионы	»
CsTlBr ₄	Tl(o-phen) ₂	»
	Плоские ионы TlBr ₄ ⁻	»

Примеры аналогичных соединений бора: K[BF₄]



Соединения с координационным числом 4 имеют тетраэдрическое, а с координационным числом 6 — октаэдрическое строение. (табл. 59).

Общие константы нестойкости (K) некоторых комплексов алюминия

Формула комплекса	K
AlF_4^-	$1,8 \cdot 10^{-18}$
AlF_6^{3-}	$1,44 \cdot 10^{-20}$
AlSal^+	$8 \cdot 10^{-15}$
Al acac_3	$5,0 \cdot 10^{-23}$
AlOH^{2+}	$1,38 \cdot 10^{-9}$
$(\text{AlC}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$

Соединения со связями $M-N$ или $M-S$ значительно менее характерны для алюминия и бора. Они получаются в результате прямого взаимодействия безводных солей с NH_3 или серусодержащими аддентами и легко разлагаются водой. К гетерополисоединениям бора относится, например, комплекс $\text{Hg}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$.

Скандий, иттрий, лантаноиды. Скандий, иттрий и лантаноиды в трехвалентном состоянии дают комплексные фториды типа



устойчивые в водном растворе. Тенденция к образованию таких комплексов уменьшается при переходе от Sc к Y и La. Это сказывается в уменьшении их устойчивости в растворе и понижении центральным ионом координационного числа. Устойчивые в твердом состоянии K_3YF_6 , Cs_3LaF_6 гидролизуются в водной среде. Комплексообразование с другими галогенами для элементов рассматриваемой подгруппы, по-видимому, мало характерно. Очень распространены комплексные производные скандия, иттрия и лантаноидов, содержащие связь $\text{Me}-\text{O}$.

Известны комплексные сульфаты, некоторые оксалаты, соединения этилендиаминететрауксусной кислоты (табл. 60).

В ряду Sc (III) — La (III) устойчивость сульфатокомплексов падает, а в ряду La (III) — Cp (III) изменяется очень мало.

Из комплексных оксалатов описаны $(\text{NH}_4)_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{K}_3[\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{K}[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и измерены их константы нестойкости. Из данных табл. 60 видно, что в ряду Sc — La наблюдается уменьшение координационного числа, а следовательно, и уменьшение устойчивости соединений с максимальным координационным числом. С другой стороны в ряду известных оксалатов элементов от La к Cp заметно некоторое увеличение устойчивости комплексов.

Связи $\text{Me}-\text{N}$ для данных элементов нехарактерны. Однако,

Таблица 60

Константы нестойкости (K) некоторых комплексов иттрия лантана и редкоземельных элементов с этилендиаминтетрауксусной кислотой

Сульфато-комплексы	K	МЭДТА—	K	Оксалатоком-плексы	K
LaSO_4^+	$2,3 \cdot 10^{-4}$	Y	$4,17 \cdot 10^{-18}$	CeC_2O_4^+	$3,0 \cdot 10^{-7}$
CeSO_4^+	$4 \cdot 10^{-4}$				
PrSO_4^+	$2,4 \cdot 10^{-4}$	La	$1,9 \cdot 10^{-15}$	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	$3,3 \cdot 10^{-11}$
NdSO_4^+	$2,3 \cdot 10^{-4}$	Ce	$4,1 \cdot 10^{-16}$	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$
		Pr	$1,78 \cdot 10^{-16}$	NdC_2O_4^+	$6,2 \cdot 10^{-8}$
SmSO_4^+	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Nd	$8,7 \cdot 10^{-17}$	$\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	$3,1 \cdot 10^{-12}$
		Sm	$2,8 \cdot 10^{-17}$		
		Eu	$2,4 \cdot 10^{-17}$		
GdSO_4^+	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Gd	$2,0 \cdot 10^{-17}$		
		Tb	$5,6 \cdot 10^{-18}$		
		Dy	$2,7 \cdot 10^{-18}$		
HoSO_4^+	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Ho	$2,14 \cdot 10^{-18}$		
ErSO_4^+	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Er	$1,05 \cdot 11^{-18}$		
		Tu	$2,56 \cdot 10^{-19}$		
YbSO_4^+	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Yb	$2,1 \cdot 10^{-19}$	YbC_2O_4^+	$5,0 \cdot 10^{-8}$
YSO_4^+	$3,4 \cdot 10^{-4}$			$\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	$2,0 \cdot 10^{-12}$

если образование такой связи сопровождается замыканием цикла, содержащего в качестве одного из звеньев связь $\text{Me}-\text{O}$, получающиеся циклические соединения достаточно устойчивы. Таковы продукты взаимодействия солей лантаноидов с этилендиаминтетрауксусной кислотой, устойчивость которых уменьшается в ряду $\text{Sc}-\text{La}$ и $\text{Cr}-\text{La}$.

Комплексообразование с серусодержащими аддендами для скандия, иттрия и редкоземельных элементов нехарактерно.

Галлий, индий, таллий. Химия комплексных соединений галлия, индия и таллия изучена сравнительно неполно.

Галлий и индий образуют комплексы в трехвалентном, а таллий в одно- и трехвалентном состоянии. Трехвалентные ионы этих элементов проявляют в большинстве случаев координационное число 4 и имеют тетраэдрическое окружение. Из галогенидов для индия и галлия наиболее характерны комплексные фториды, однако при переходе к Tl (I) и Tl (III) увеличивается тенденция к координации ионов других галогенов. Таким образом, в противоположность галлию (III) и алюминию (III) трехвалентные индий и таллий дают довольно стабильные комплексы с хлорид- и бромид-ионами, константы нестойкости производных, которые приведены в табл. 61.

Константы нестойкости в растворе галогенокомплексов галлия, индия и таллия

Тип галогено-комплекса	Константы нестойкости комплексов с			
	фторогруппой	хлорогруппой	бромогруппой	иодогруппой
GaX^{2+}	$8,34 \cdot 10^{-6}$	1		Комплексообразование отсутствует
InX^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,5
InX_3	Не измерена	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	Не измерена
InX_4^-	$2,0 \cdot 10^{-19}$	—	—	—
TIX^{2+}		$8,0 \cdot 10^{-9}$	—	—
TIX_4^-		$4 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-24}$	—

Для подгруппы галлия известны довольно многочисленные комплексы с кислородсодержащими аддендами. Таковы, например, комплексы с ацетилацетоном $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CO}^- = \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3)_3$ ($K=2,5 \cdot 10^{-24}$), $\text{In}(\text{CH}_3\text{CO}^- = \text{CHCOCH}_3)_3$ ($K=8 \cdot 10^{-16}$), $\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ ($K=4,4 \cdot 10^{-3}$) и др. Аминокомплексы, по-видимому, образуются только трехвалентным и одновалентным таллием, во многом аналогичном по свойствам с Ag (I). Проявляемое Tl (III) в соединениях координационное число по всей вероятности равно шести ($[\text{TlEn}_3]\text{Cl}_3$, TlPy_3Cl_3 и т. п.).

Комплексные цианиды для рассматриваемых элементов мало характерны. В частности, цианидные комплексы индия неустойчивы и легко гидролизуются до гидроокиси индия. Комплексы индия, галлия и таллия с аддендами других типов не изучены.

§ 4. ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Известны комплексы четырехвалентных элементов этой группы. Кроме того, описаны производные Sn(II) и Pb(II) . Соединения четырехвалентных элементов с координационным числом 6 имеют октаэдрическое строение. Комплексы двухвалентного свинца и олова, характеризующиеся аналитическим координационным числом 4 в действительности в твердом состоянии представляют собой сложные полимерные структуры с октаэдрической координацией около иона металла. Сведения о плоской структуре комплексов Sn(II) и Pb(II) неполны и нуждаются в дальнейшем подтверждении. К соединениям с аномальными координационными числами относятся $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{Sn}(\text{NCS})_7]$,

K_3SiF_7 , K_3PbF_7 и $(NH_4)_3[H[PbF_8]]$. Строение этих соединений отвечает одной из структур, приведенных на рис. 19. В растворе галогенокомплексы не отличаются высокой устойчивостью (табл. 62), причем диссоциация на центральный ион и адденд усиливается в ряду I—Br—Cl. Максимальное аналитическое координационное число Pb (II) в хлорокомплексе 3, а в бромо- и иодосоединениях — 4. По-видимому, молекулы воды, присутствующие во внутренней сфере Pb (II), дополняют координационное число металла до шести.

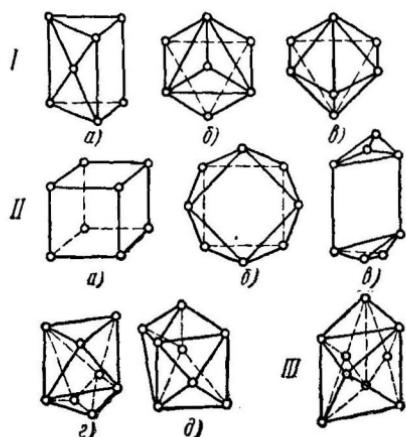


Рис. 19. Возможные случаи строения внутренней сферы комплексов с координационными числами 7, 8, 9:

I — координационное число 7: а) тригональная призма, б) октаэдр, в) пентагональная пирамида;
II — координационное число 8: а) куб, б) тетрагональная антипризма, в) тригональная призма, г) додекаэдр, д) тригональная призма с двумя тетрагональными пирамидами на прямоугольных гранях; III — координационное число 9: над центрами трех четырехугольных граней треугольной призмы расположено по одному адденду

Для элементов четвертой группы периодической системы характерно образование связей $Me-O$ и $Me-F$. Таковы, например, SiF_6^{2-} , GeF_6^{2-} , SnF_6^{2-} . Особенностью этих элементов является способность проявлять координационные числа, равные 7, 8, а иногда и 9.

Известны соединения $(NH_4)_2SnF_6$: NH_4F , K_3ZrF_7 , K_3HfF_7 , $(NH_4)_3[H[PbF_6]$, Na_5ZrF_9 . Устойчивость фторидов уменьшается по мере увеличения атомного веса элементов. Фториды тория неустойчивы в растворе. Устойчивость других галогенокомплексов элементов низших степеней окисления в этом ряду увеличивается. Комплексы типа Me_2MX_6 (где X —

Cl , Br , I) описаны для Sn , Pb , Ti , Zr , Th (M). Соединения четырехвалентного свинца неустойчивы из-за окислительно-восстановительного взаимодействия центрального иона и аддендов. Для соединений элементов подгруппы титана наблюдаются несколько иные соотношения в устойчивости комплексов. С увеличением атомного веса в ряду Ti , Zr , Hf , Th происходит уменьшение прочности хлоро- и бромосоединений в растворе. Устойчивость комплексов Me_2MX_6 (где X — галоген) падает при переходе от F и Cl к бром- и иод-группам. Кроме гексакоординатных комплексов этих металлов, известны галогеносоединения с аномальными координационными числами 5 и 7. Таковы, например, K_2TiF_5 , K_3TiF_7 и K_3HfF_7 . Наконец, координационные число 9 осуществляется в комплексе Na_5ZrF_9 . Одна из возможных структур этого соединения приведена на рис. 19.

Среди соединений, содержащих М—О связи, известны довольно многочисленные кристаллогидраты, соли кислородных кислот, внутрикомплексные производные с органическими кисло-

Таблица 62

**Общие константы нестойкости (*K*)
галогенокомплексов олова и свинца**

Формула комплекса	<i>K</i>
SnBr_2	$7,2 \cdot 10^{-2}$
SnBr_3^-	$4,5 \cdot 10^{-2}$
PbCl_3^-	$1,4 \cdot 10^{-2}$
PbBr_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$
PbBr_2^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-3}$
PbI_4^{2-}	$1,42 \cdot 10^{-4}$

родсодержащими соединениями. Сюда относятся оксалаты $M(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, где $M = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$, ацетилацетонаты M (ацетил-ацетон)₄ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$), сульфаты $M_2[\text{MO}(\text{SO}_4)_2]$, где $M = \text{Ti}, \text{Zr}$, некоторые карбонаты $M_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Связи $M-N$ или $M-S$ для элементов данной группы нехарактерны. Тем не менее несколько производных такого типа известно. Например,



Важной особенностью элементов IV группы по сравнению с уже рассмотренными металлами является тенденция к образованию гетерополисоединений. Например $M_4[\text{MW}_{12}\text{O}_{40}]$, где $M = \text{Si}$ (IV), Ge (IV), Th (IV) (см. гл. XIII).

§ 5. ПЯТАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Главная подгруппа. Все отрицательно трехвалентные элементы и азот гидразина и гидроксилиамина и их производных в комплексных соединениях тетракоординационные (аммониевые, фосфониевые и т. п. соли и комплексные амины). При этом прочность комплексов уменьшается при переходе в подгруппе сверху вниз. Замещенные фосфины, арсины и стибины координируются ионами многих металлов. При этом насыщается координационное число фосфора, мышьяка или сурьмы.

Азот (III) в NO_2^- группе обладает донорными свойствами и вступает во внутреннюю сферу ионов многих металлов. При этом координационное число азота становится равным 3.

Р (V) обладает меньшей комплексообразующей способностью, чем Sb (V). Описаны некоторые оксифториды, где фосфор Р (V) проявляет координационное число, равное 4, например:



Кроме того, выделена кислота HPF_6 , где координационное число Р (V) достигает 6.

Получены некоторые аналогичные фториды оксихлориды и оксибромиды фосфора, мышьяка и сурьмы (например, $[\text{SbO}_2\text{Cl}_2]^-$ или $[\text{SbOCl}_4]$). Для мышьяка (V) и сурьмы (V) известны довольно многочисленные комплексные гексафториды типа $M\text{EF}_6$ и $M_2\text{AsF}_7$.

Производные Bi (V) неустойчивы из-за окислительно-восстановительного взаимодействия центрального иона и аддендов.

Таблица 63

Общие константы нестабильности (K) комплексов висмута

Тип комплекса	K			
	хлорокомплексов	бромокомплексов	иодокомплексов	роданокомплексов
BiX_4^-	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	—	$3,93 \cdot 10^{-4}$
BiX_6^{3-}	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Элементы подгруппы мышьяка дают комплексы и в трехвалентном состоянии. Устойчивость этих галогенопроизводных увеличивается при переходе от мышьяка к висмуту и от фтора к брому и иоду. Трехвалентные элементы рассматриваемой подгруппы проявляют переменное координационное число 4 и 6. (табл. 63).

Для мышьяка, сурьмы и висмута характерны связи Э—О. Таковы, например, пирокатехиновые комплексы $[\text{OAs}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]^{3-}$ и $[\text{OSb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]^{3-}$.

Важным свойством, сближающим элементы подгруппы азота с IV и VI группами, является способность многих из них к образованию изополи- и гетерополисоединений. Согласно Розенгейму и Миолати, изополи- и гетерополисоединения можно представить как производные гипотетической кислоты H_7XO_6 , где кислород замещен анионами, например, $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ в $\text{Ag}_3\text{H}_4[\text{Sb}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Существуют аналогичные соединения фосфора и мышьяка.

Координация хлора и брома для рассматриваемых элементов в пятивалентном состоянии мало характерна. Больше того сое-

динения V (V) с хлором и бромом не получены, по-видимому, по тем же причинам, что и у Bi (V).

К фторо- и оксифторосоединениям относят: $\text{Me}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{V}$, Nb, Ta), $\text{Me}_2[\text{MF}_7]$ ($\text{M} = \text{Ta}$, Nb), Me_3TaF_8 , $\text{Me}_3\text{VO}_2\text{F}_4$, Me_3NbOF_6 , MeNbOCl_4 , $\text{Me}_2\text{NbOCl}_5$, а также многоядерные комплексы $\text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_9$, $\text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_5$. Оксихлориды характеризуются существенно меньшей устойчивостью, чем оксифториды. Комплексы с координационным числом 6 имеют октаэдрическое строение. Для Nb и Ta характерны необычные координационные числа 7 и 8. Рис. 20 иллюстрирует строение иона NbF_7^{2-} . Октакоординационные комплексы построены в форме тетрагональной антипризмы, например Me_3TaF_8 (см. рис. 19). Ванадий, ниобий и tantal образуют гетерополи- и изополисоединения. Например, для ванадия описаны соли $\text{Me}_2[\text{V}_4\text{O}_9] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{K}$, Na) и фосфор-12-ванадат состава $5(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5$. Аналогичны по типу соединения $\text{Na}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. К комплексам с кислородсодержащими аддендами относятся производные пирокатехина $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ и ацетилацетона $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_3]$ см. гл. XIII). И производных ванадия низшей валентности следует отметить Me_3VF_6 , соли типа квасцов, $\text{MeV}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_4\text{V}(\text{CN})_6$. Выделен комплекс V (II) аналог соли Мора $(\text{NH}_4)_2[\text{V}(\text{SO}_4)_2]$. Описаны многоядерные производные tantalа и ниobia.

§ 6. ШЕСТАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Главная группа. Для кислорода известны соединения, где он отрицательно двухвалентен. Сера, селен и теллур, как правило, бывают отрицательно двухвалентны и положительно четырех- и шестивалентны. Производные Э (II) обладают донорными свойствами и координируются многими металлами. При этом их координационное число равно 3.

Для S (IV) характерны (аналогия с P (V)) оксифториды и оксисульфиды, например Na_2SO_4 , NaSO_3F , SOF_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наибольшей тенденцией к комплексообразованию, по-видимому, обладает Te (IV), для которого известны соединения типа: $\text{Me}_2[\text{TeX}_6]$, где X — Cl, Br, I, $\text{Me}[\text{TeH}_2\text{OF}_5]$. В растворе комплексы довольно легко гидролизуются. Описаны многочисленные гетеро- и изополисоединения теллура, которые он образует как в четырех-, так и шестивалентном состоянии, например $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ или $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6[\text{Te}(\text{WO}_4)_6]$.

Подгруппа хрома. Элементы побочной подгруппы проявляют гораздо большую тенденцию к комплексообразованию по сравне-

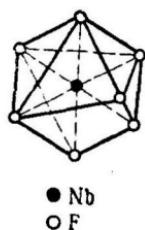


Рис. 20.
Строение
иона NbF_7^{2-}

Гексамины	Пентамины	Тетрамины
[Cr (NH ₃) ₆] Cl ₃	[Cr (NH ₃) ₅ X] Cl ₂ ^{**}	<i>цис</i> -En ₂ Cl ₂ CrCl ₂
[Cr (NH ₃) ₅ H ₂ O] Cl ₃	[Cr (NH ₃) ₄ H ₂ OCl] Cl ₂ ^{***}	<i>транс</i> -En ₂ Cl ₂ CrCl ₂
[Cr (NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] Cl ₃ ^{***}		<i>цис</i> -En ₂ Br ₂ CrCl ₂
[Cr (NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃] Cl ₃ ^{***}		<i>транс</i> -En ₂ Br ₂ CrCl ₂
[Cr (NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] Cl ₃ ^{***}		<i>цис</i> -En ₂ (SCN) ₂ CrCl ₂
[Cr (H ₂ O) ₆] Cl ₃		<i>транс</i> -En ₂ (SCN) ₂ CrCl ₂
[CrEn ₃] Cl ₃	En ₂ H ₂ OBrCrCl ₂ ^{***}	
<i>цис</i> -[CrEn ₂ (NH ₃) ₂] Cl ₃	<i>цис</i> -[En ₂ H ₂ OOHCr] Cl ₂	
<i>транс</i> -[CrEn ₂ (NH ₃) ₂] Cl ₃	<i>транс</i> -[En ₂ H ₂ OOHCr] Cl ₂	
<i>цис</i> -[CrEn ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₃		
<i>транс</i> -[CrEn ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₃		

* Комплексы триаминового и моноаминового типов неизвестны.

** X—Cl, NO₂, NO₃, OH, SCN.

*** Из двух возможных геометрических изомеров известен только один, строение

нию с элементами подгруппы кислорода. При этом хром проявляет валентность +3, а молибден и вольфрам +4 и +6. Описаны комплексы Mo (III) и Mo (V).

Для Cr (III) характерна преимущественная координация азот- и кислородсодержащих аддендов, с которыми он образует прочные ковалентные связи. Однако эти связи отличаются меньшей прочностью, чем в соединениях платиновых металлов. Следствием этого является возможность проявления оптической и геометрической изомерии. Вследствие значительной стереохимической определенности этих соединений и высокой степени ковалентности связи центральный ион — адденд возможно, что химические свойства этих соединений окажутся объясненными с позиций закономерности трансвлияния. Однако для окончательного суждения о справедливости этой закономерности в химии хрома требуется систематическое исследование соединений Cr (III). Примеры основных типов комплексов Cr (III) даны в табл. 64. В шестивалентном состоянии хром дает многочисленные изополисоединения, например K₂Cr₃O₁₀.

Соединения W (III) и Mo (III) неустойчивы вследствие выраженных восстановительных свойств Mo (III).

соединения хрома *

Диамины	Ацидосоединения	Многоядерные соединения	Гетерополи- и изополисоединения
<i>транс</i> - -NH ₄ [Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄] ***	M ₃ CrCl ₆	$\left[\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_5$	K ₂ Cr ₂ O ₇
<i>транс</i> - M[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₃ OH]***	M ₃ CrF ₆		K ₂ Cr ₃ O ₁₀
<i>цик</i> -M[Cr(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂]	M ₃ Cr(CN) ₆		Rb ₂ Cr ₄ O ₁₃
<i>транс</i> - M [Cr(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂]	<i>цик</i> -M ₃ Cr(C ₂ O ₄) ₂ (OH) ₂		
M[Cr(NH ₃) ₂ (C ₂ O ₄) ₂]	<i>транс</i> - -M ₃ Cr(C ₂ O ₄) ₂ (OH) ₂		
M [CrPy ₂ (SCN) ₄]			

которого либо показано в таблице, либо неизвестно.

Четырех- и пятивалентные молибден и вольфрам дают комплексы с необычно высокими координационными числами, например в соединениях M₄[Э(CN)₈], M₃[Э(CN)₈]. Известны родано- и оксироданокомплексы M₂[MoO₂(SCN)₃], M₂[Mo(SCN)₆] и т. п. Есть основания считать, что связь Э—CN осуществляется через атом углерода. Галиды трехвалентного молибдена имеют многоядерное строение и отвечают формулам Mo₂X₆. Особенно распространены изополи- и гетерополисоединения рассматриваемых элементов (см. гл. XIII).

Для шестивалентного урана характерна координация кислорода. Отчасти вследствие этой причины многие комплексные соединения U (VI) оказываются производными уранила UO₂²⁺. Уранил-ион координирует галогены, анионы кислородных кислот (ацетат, нитрат, оксалат и т. п.). Устойчивость комплексных галогенидов падает при переходе от F к Cl, Br и I. Описан, кроме того, ряд производных U (IV). Тенденция к координации серы и азотсодержащих аддендов в подгруппе падает сверху вниз. Наиболее нестабильными в этом отношении оказываются производные урана.

§ 7. СЕДЬМАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Элементы главной подгруппы не являются комплексообразователями, но в отрицательно одновалентном состоянии обладают донорными свойствами и координируются целым рядом металлов.

Марганец же и рений склонны к образованию комплексов. При этом марганец проявляет валентность +7, +6, +4, +3 и +2, а рений +7, +6, +5, +4, +3. Комплексы рения, как правило, характеризуются большей устойчивостью, чем соответствующие производные марганца.

Производные шести- и семивалентных элементов (рентаты, мanganаты и перренаты и перманганаты: K_2ReO_4 и K_2MnO_4 и $KReO_4$, $KMnO_4$) приближенно можно рассматривать как комплексные производные Э (VI) и Э (VII).

Для Re (V) известен гексаммин $[Re(NH_3)_6]Cl_5$ и $M_2[ReOCl_5]$. Аналогичные комплексы Mn (V) не изучены.

Для Э (IV) описаны $M_2\mathcal{E}Cl_6$ и K_2MnF_6 , а Э (III) — K_2MnF_5 , $K_3[Mn(CN)_6]$, $[Re(NH_3)_6]Cl_3$ и $M[ReCl_4]$. Есть сведения, что комплексные соединения Re (IV) подчиняются закономерности трансвлияния.

Двухвалентный марганец образует довольно многочисленные комплексы типа двойных солей: $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2[Mn(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, $K_4[Mn(CN)_6]$ и т. п. Сравнительная характеристика производных марганца и рения несколько затруднена, так как они недостаточно изучены. К гетерополисоединениям марганца относится, например, $(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$.

МНОГОЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИСОЕДИНЕНИЯ. СВЕРХКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. МНОГОЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кроме одноядерных комплексов, внутренняя сфера которых образована одним атомом металла, довольно распространены *многоядерные комплексы*. В их состав входит несколько центральных ионов-комплексообразователей вместе с окружающими их координационными сферами, соединенными отдельными атомами или группами атомов. Группы, связывающие атомы металла в многоядерных соединениях, называются мостиковыми. О номенклатуре этих соединений см. гл. I. Соединения, внутренняя сфера которых содержит два связанных друг с другом посредст-

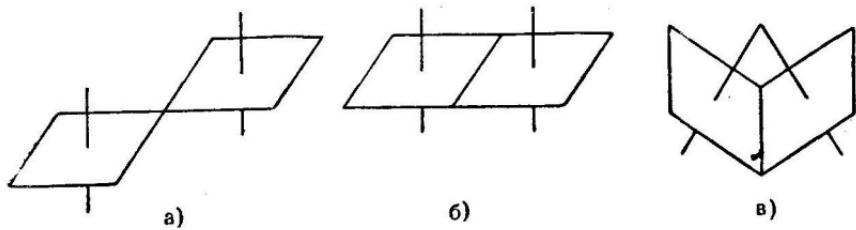


Рис. 21. Типы мостиковых соединений. Строение двухъядерных комплексов. Связь между шестикоординационными центральными атомами металла осуществляется посредством: а) одной мостиковой группы, б) двух мостиковых групп, в) трех мостиковых групп

вом мостиковых групп атома металла, называются *двухъядерными*, три атома — *трехъядерными* и т. п. Примеры таких соединений приведены в табл. 65.

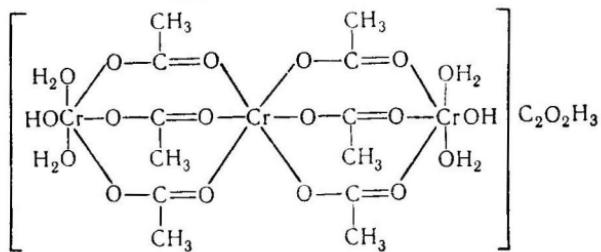
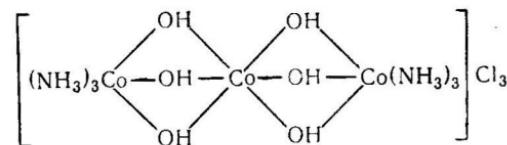
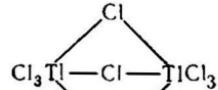
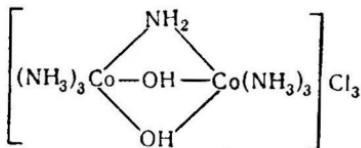
Два центральных иона с октаэдрическим окружением могут быть соединены между собой посредством одной, двух или трех мостиковых групп (рис. 21). Из рисунка видно, что мостиковые группы, связывающие между собой два иона металла, всегда находятся в *цис*-положении друг к другу.

Таблица 65

Типы многоядерных соединений различных металлов

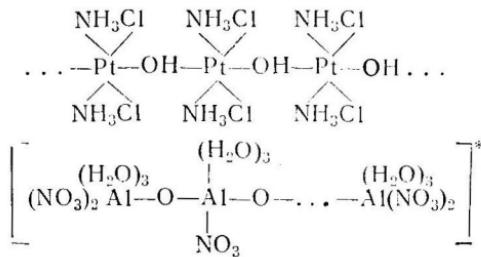
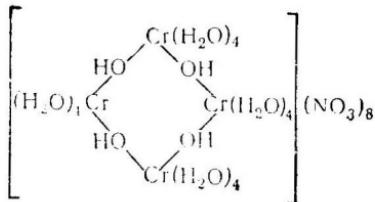
Количество мостиковых групп	Двухъядерные комплексы	Трехъядерные комплексы
1	$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NH}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$ $[(\text{NH}_3)_5\overset{\text{III}}{\text{Co}}-\overset{\text{IV}}{\text{O}_2}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$	$\left[(\text{H}_2\text{O})_5\overset{\text{(H}_2\text{O)}_2}{\text{Cr}-\text{OH}}-\overset{\text{(H}_2\text{O)}_2}{\text{Cr}-\text{OH}}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5 \right] \text{Cl}_7^*$
2	$\left[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_4$ $\left[\text{En}_2\text{Cr}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}\text{CrEn}_2 \right] \text{Cl}_4$ $\left[(\text{NH}_3)_3\text{ClCo}\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3 \right] \text{Cl}_2$ $\left[\text{En}_2\text{Ni}\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}\text{NiEn}_2 \right] \text{Cl}_2$	$\left[\text{En}_2\text{Co}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}\text{Co}\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}\text{Co}\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}\text{CoEn}_2 \right] \text{Cl}_4$

3

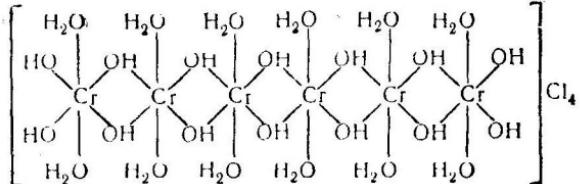
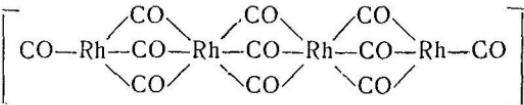
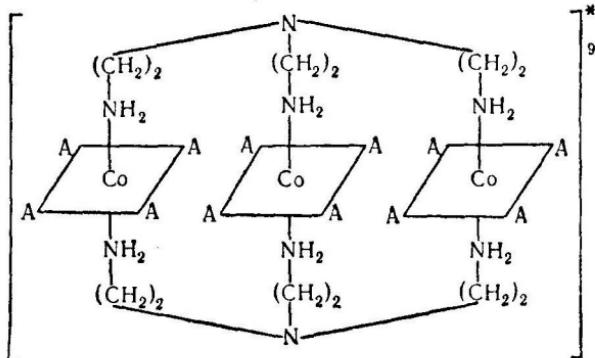


— 213 —

1



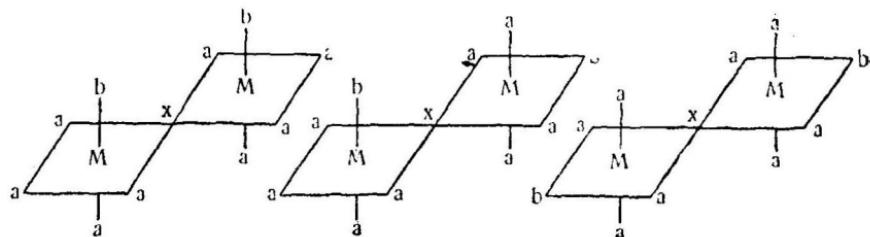
* Соединения, образующиеся в процессе старения гидроокисей соответствующих металлов, при добавлении к соли металла недостаточного количества щелочи.

Количество мостиковых групп	Четырехъядерные комплексы	Некоторые особые типы многоядерных соединений
2	$\left[\text{Co} \left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right) \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_3 \text{Cl}_6$	
3		

* Связь между координационными сферами трехъядерного комплекса осуществляется за счет полидентатного адденда.

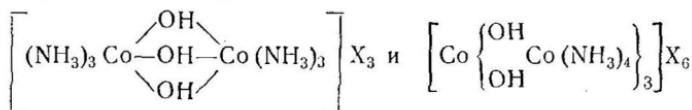
Сравнительно недавно был синтезирован ряд интересных двухядерных соединений родия, в которых связь между двумя центральными ионами осуществляется посредством четырех формиато-, ацетато- или пропионато-мостиковых групп и, кроме того, есть непосредственная связь металла — металл (см. рис. 17).

Возможности для проявления изомерии многоядерных соединений велики. Для вещества простейшей формулы $M_2a_8b_2X$ на основании координационной теории можно предвидеть существование следующих геометрических изомеров:



Этот тип изомерии многоядерных соединений мало изучен. Относительно изомерии положения и оптической изомерии комплексных многоядерных соединений см. гл. II.

Для многоядерных соединений, так же как и для одноядерных, характерно явление полимерии, т. е. известны соединения одинакового состава, отличающиеся величиной молекулярного веса, а следовательно, строением и свойствами. К числу таких многоядерных полимеров относят комплексы:



Мостиковые группы существенно отличаются по свойствам от аналогичных групп, связанных только с одним атомом металла. Различие заключается в том, что последние значительно более реакционноспособны.

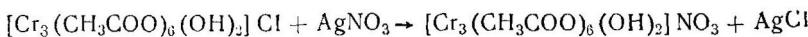
Например, в гидроксокомплексах OH-группа характеризуется выраженным основным свойством и легко нейтрализуются кислотами с образованием *аквасоединения*, или комплекса, содержащего во внутренней сфере вместо OH-группы анион взятой кислоты. Аналогичные соотношения наблюдаются в случае амидо- и мостиковой NH₂-группы.

Для разрушения оловоевой группы требуется длительное нагревание в кислой среде.

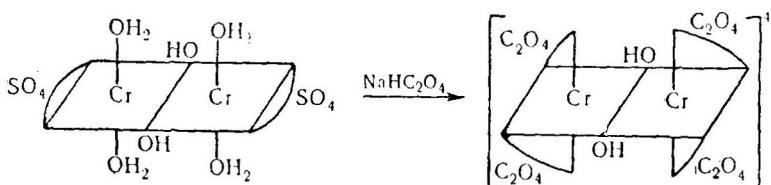
Типы химических превращений многоядерных соединений

1. Реакции, протекающие без существенного изменения молекулярного веса:

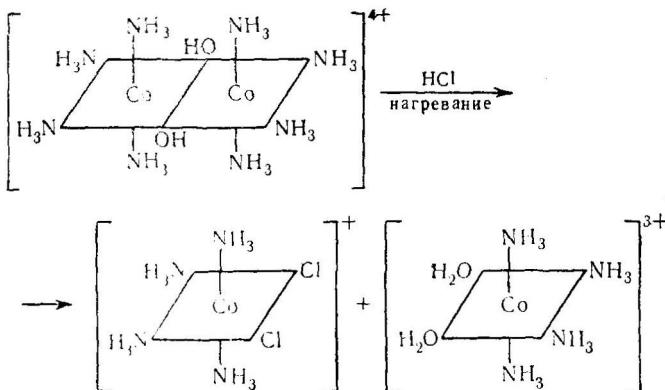
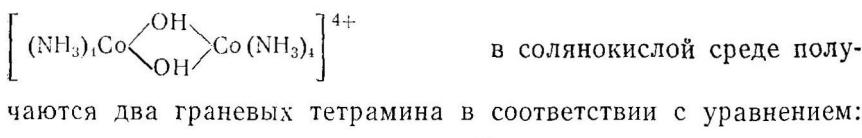
реакции внешнесферного замещения:



реакции внутрисферного замещения



2. Превращения, протекающие с уменьшением молекулярного веса. К этому типу процессов относят реакции расщепления многоядерных соединений. Если реакции этого типа приводят к образованию хорошо изученных комплексов, охарактеризованных со стереохимической точки зрения, то их можно использовать для определения строения комплексов. Расщеплению оловых соединений до одноядерных способствует нагревание в кислой среде. Так, при нагревании олового соединения



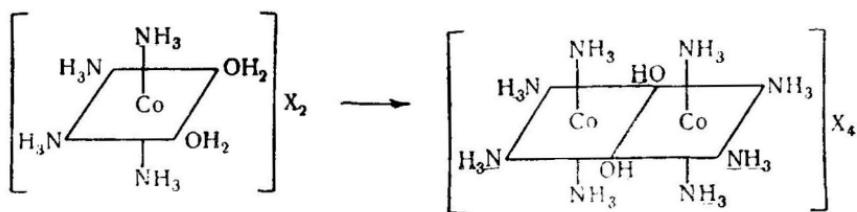
Образование одноядерных комплексов в реакциях этого типа дает основание утверждать, что исходное соединение



ные сферы. Сравнивая состав и строение исходного многоядерного соединения с составом и конфигурацией получающихся одноядерных комплексов, можно судить о количестве и природе мостиковых групп в многоядерном соединении.

3. Превращения, протекающие с увеличением молекулярного веса.

В определенных условиях многоядерные комплексы претерпевают полимеризацию. Этот процесс у аква- и аминокомплексов протекает в щелочной среде при нагревании. Иллюстрацией превращений этого типа может служить реакция образования двухъядерных соединений из одноядерных.



Реакцию образования оловых соединений из гидроксо- или аквакомплексов иногда называют *оляцией*, а процесс получения оксosoединений из гидроксо-, аква- или оловых соединений — *оксоляцией*.

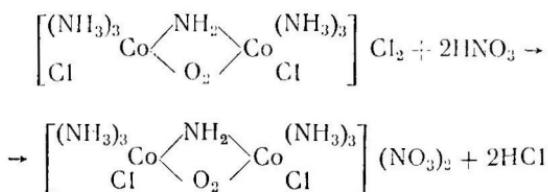
Методы определения строения многоядерных соединений. Для полной характеристики строения многоядерных соединений необходимо решить следующие вопросы:

- 1) какова природа внешнесферных групп;
- 2) какие группы являются мостиковыми;
- 3) каково распределение внутрисферных групп между центральными атомами;
- 4) каково строение координационных сфер, образующихся вокруг каждого атома металла многоядерного комплекса.

Определение внешнесферных ионов в химии многоядерных комплексов в общем производится так же, как и у одноядерных соединений.

Например, при взаимодействии $\left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 & & \text{NH}_2 \\ | & & | \\ \text{Cl} & \text{O}_2 & \text{Co} \\ & & | \\ & & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$

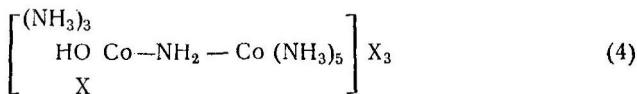
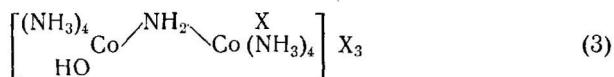
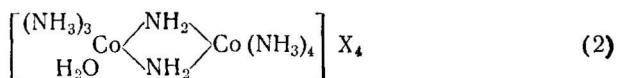
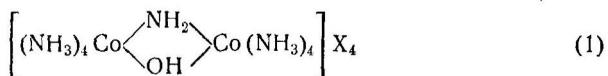
с азотной кислотой из четырех ионов хлора комплекса на нитрат-ион обмениваются только два:



Отсюда становится ясным, что в состав внутренней сферы исходного комплекса входят две хлорогруппы, а в состав внешней — два хлорид-иона. Относительно определения количества внешнесферных групп на основе измерения электропроводности см. гл. XV, § 2.

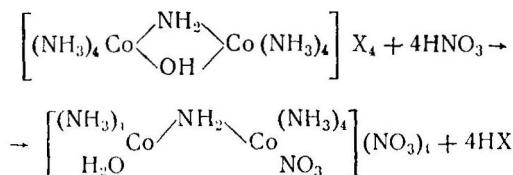
Наиболее старым классическим методом определения строения многоядерных соединений является изучение химических реакций комплексов.

Рассмотрим, как с помощью химических реакций можно выяснить природу мостиковых групп. Например, соединению состава $[Co_2(NH_3)_8NH_2OH]X_4$ могла бы отвечать одна из следующих формул:



Две последние формулы можно отвергнуть, так как исследование реакций внешнесферного замещения подтверждает полную равнозначность четырех ионов X . Остается выяснить, какая из формул (1) или (2) отвечает описанному А. Вернером двухъядерному комплексу.

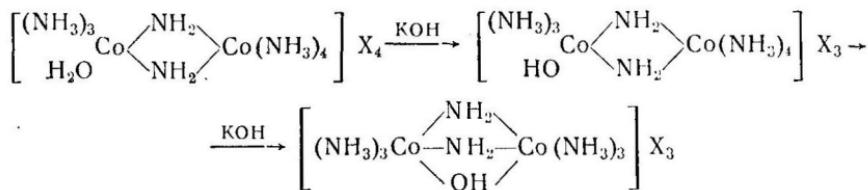
Известно, что взаимодействие $[Co_2(NH_3)_8NH_2OH]X_4$ с концентрированной азотной кислотой происходит согласно уравнению:



т. е. разрыву подвергается оловый мостик, а не связи $Co-NH_2-Co$. Соединение (2) в этих условиях не должно было бы взаимодействовать с концентрированной азотной кислотой, так как оно содержит две одинаковые $\mu-NH_2$ -группы; нагрева-

ние его в более жестких условиях привело бы к расщеплению до одноядерных комплексов.

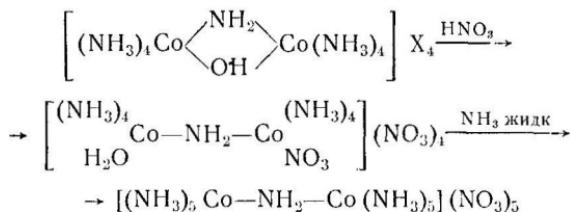
Отсутствие взаимодействия с раствором щелочи рассматриваемого вещества также подтверждает формулу (1). В случае справедливости структуры (2) октамминкомплекс при действии щелочи претерпевал бы следующие превращения:



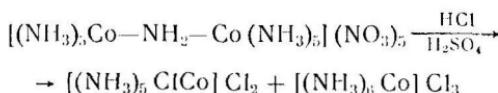
Однако химические исследования показали, что оно не реагирует со щелочью.

Наконец, наличие немостиковой аквагруппы во внутренней сфере Co (III) вызвало бы появление кислых свойств у рассматриваемого вещества, тогда как соединения с внутрисферной группой OH (немостиковой) показывали бы щелочную реакцию в растворе. Изучаемое вещество в растворе обладает нейтральной реакцией, что также подтверждает присутствие в нем связей Co—OH—Co.

Для доказательства наличия μ -амидогруппировки последовательным действием концентрированной азотной кислоты и жидкого аммиака переводят это вещество сначала в нитрато-, а затем аминосоединение по схеме



В результате μ -NH₂-группа должна была бы остаться неизменной. Строение полученного декаммино- μ -амидодикобальто (III) нитрата доказывается реакцией расщепления при нагревании со смесью соляной и серной кислот:



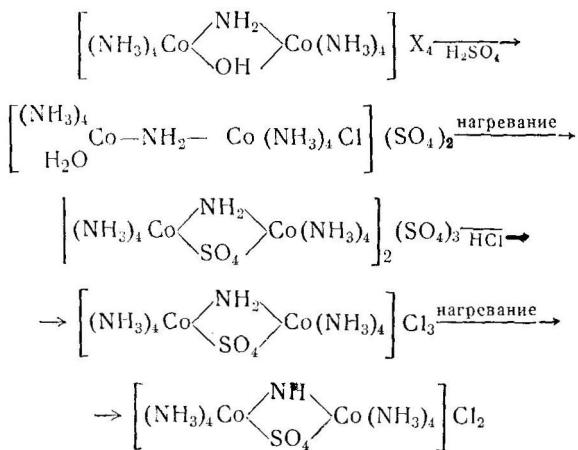
О строении координационных сфер многоядерных комплексов можно судить на основе метода их получения. Например, соединение $\left[\begin{array}{c} \text{En}_2\text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \text{CrEn}_2 \end{array} \right] \text{X}_4$ содержит две оловые груп-

пы, о чем можно заключить на основе реакции получения этого комплекса:



Для доказательства строения важно, что двухъядерный комплекс образуется из *цис*-изомера, тогда как *транс*-аквадиэтилендиамингидроксохромо (III) хлорид в этих условиях совершенно устойчив.

О строении многоядерных соединений судят, изучая генетические соотношения в химии многоядерных комплексов. Например, можно осуществить следующий ряд превращений:

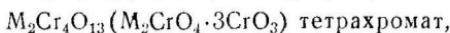
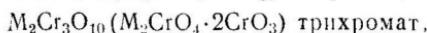


в процессе проведения которых не меняется положение четырех молекул аммиака во внутренней сфере каждого из атомов кобальта. Последнее обстоятельство позволяет однозначным образом записывать структуры перечисленных многоядерных комплексов.

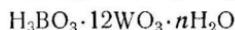
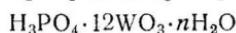
В процессе химических превращений многоядерных комплексов (например, реакций расщепления) могут получиться нестабильные, склонные к изомеризации или другим стереохимическим превращениям соединения. В таких случаях суждение о строении комплекса на основе химических методов исследования может оказаться ошибочным. Поэтому окончательный вывод о строении многоядерных соединений возможен только в результате систематического исследования и сопоставления всей совокупности химических и физико-химических свойств (измерение молекулярной электропроводности, молекулярного веса, кислотно-основных свойств, изучения спектров поглощения, магнитных моментов и т. п.).

§ 2. ИЗОПОЛИ- И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ И ИХ СОЛИ*

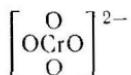
Известны многочисленные комплексы анионного типа, внутренняя сфера которых образована несколькими анионами кислородных кислот. С формальной точки зрения их можно рассматривать как продукты присоединения кислотного ангидрида к аниону кислородной кислоты. Такие соединения называются поликислотами или солями поликислот. Поликислоты и их соли, в состав комплексного аниона которых входят молекулы ангидрида только одного рода, называются *изополисоединениями* (изополикислотами или солями изополикислот). Способность к образованию этого типа веществ характерна для элементов пятой и шестой групп, элементов конца периодов таблицы Менделеева. Примерами таких комплексов являются изополихроматы:



а также аналогичные им полимолибдаты, поливольфраматы, поливанадаты и производные других элементов. Поликислоты и их соли, в состав комплексного аниона которых входят кислотные остатки двух кислот, относят к классу гетерополисоединений (иначе гетерополикислот и их солей). Типичные представители гетерополисоединений:



Изополисоединения. Согласно Миолати и Розенгейму, строение изополианионов представляют, рассматривая их как производные простой кислоты, в которой ионы кислорода, координированные около центрального иона



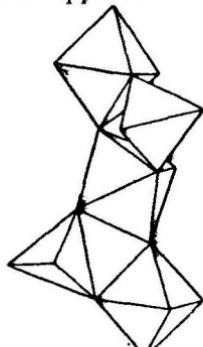
замещены анионами той же кислоты:



* В литературе изополи- и гетерополикислоты и их соли часто объединяют под названием *полисоединения*. Этим же термином обозначают комплексы типа полигалогенидов, полисульфидов. Во избежание путаницы мы воздерживаемся от употребления названия полисоединения, пользуясь, однако, терминами изополисоединения и гетерополисоединения.

Аналогичным образом можно интерпретировать строение поливольфраматов, полимолибдатов и других изополикислот и их солей.

Рентгенографическое исследование полимолибдатов, поливольфраматов ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) показало, что эти соединения построены в виде цепочек, состоящих из тетраэдров WO_4 и октаэдров WO_6 , сочлененных двумя общими вершинами.

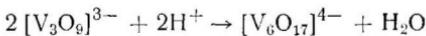


Часть бесконечной цепочки тетраэдров MoO_4 или WO_4 и октаэдров MoO_6 или WO_6 в кристаллах $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ изображена на рис. 22. Некоторые из изополисоединений устойчивы и в твердом состоянии и в растворе, а поэтому могут быть синтезированы двумя способами.

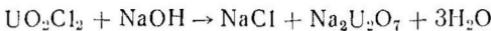
В результате подкисления раствора простой соли кислородной кислоты происходит образование изополисоединений. Так, можно выделить изополисоединения хрома, ванадия и урана. Например, при подкислении раствора хромата калия получается бихромат:



Твердыми фазами в системе $\text{Rb}_2\text{O}—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ является три- и тетрахроматы рубидия $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. Аналогичны реакции образования поливанадатов:



В результате реакций с участием соединений урана вместо ожидаемых простых уранатов в растворе присутствуют полиуранаты вплоть до типа $\text{Me}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$, где $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}$.



Оказалось, что в интервале $\text{pH} 2,5—11,0$ при взаимодействии уранилнитрата с гидроокисями щелочных элементов и аммония в зависимости от кислотности раствора образуется одна из следующих солей:

состав соли	UO_2OHNO_3	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{M}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$	$\text{M}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$	$\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$
pH , рас- твора	$2,5—3,5$	$3,5—5,0$	$4,0—5,5$	$6,0—6,5$	$7,0—9,0$	$9,0—11,0$

Изополисоединения урана и некоторых других металлов могут быть получены сухим путем в результате сплавления окис-

лов с простыми солями того же элемента.

Возможность протекания реакции:



была доказана рентгенографически и термографически.

Продуктами взаимодействия окислов урана (U_3O_8 и UO_3) с карбонатами, нитратами, хлоридами, сульфатами, силикатами натрия являются изополиуранаты (табл. 66) *.

Таблица 66

Продукты взаимодействия U_3O_8 (или UO_3) с карбонатами щелочных элементов

Карбонат	Начальный продукт реакции	Продукты, образующиеся при избытке:	
		M_2CO_3	U_3O_8
Li_2CO_3	Li_2UO_4	Li_4UO_5	$\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$; $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$
Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	Na_3UO_4 ; Na_4UO_5	—
K_2CO_3	$\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$	K_2UO_4 ; K_4UO_5	$\text{K}_2\text{O} \cdot (3-6) \text{ UO}_3^*$
Rb_2CO_3	$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$	Rb_2UO_4 ; Rb_4UO_5	$\text{Rb}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$; $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$
$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$	Cs_2UO_4 ; Cs_4UO_5	$\text{Cs}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$; $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$

* В зависимости от условий образуются три-, тетра-, пента- или гексауранаты.

Изополисоединения молибдена и вольфрама известны только в твердом состоянии и поэтому могут быть выделены лишь «сухим» путем, например, в результате сплавления нормальных солей с ангидридами



Водой они разлагаются с образованием акваполисоединений.

Изополисоединения Та и Nb (например, $\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{16}$, $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$) получаются сплавлением нормальных солей с окислами. Некоторые из них не растворимы в воде, другие разлагаются с образованием гидратированных продуктов.

Гетерополисоединения. Гетерополисоединения, как правило, образуются многовалентными ионами, например: I (VII),

* Данные заимствованы из работы Е. А. Ипполитовой «Исследование в области химии уранатов». Доклад на соискание ученой степени доктора хим. наук. Москва, 1962.

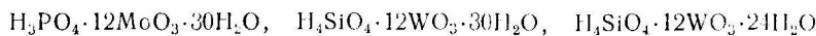
Mn (VII), Mn (IV), S (VI), Se (VI), Te (VI), P (V), As (V), Si (IV), Ti (IV), Zr (IV), Ce (IV), Th (IV), Sn (IV), B (III), Al (III), Tl (III), Cr (III), Be (II), Cu (II), Co (III), которые координируют вокруг себя молибдат (VI)-, вольфрамат (V)-, ванадат(V)-, хромат(VI)- ионы и некоторые другие анионы кислородных кислот. Соединения такого типа приведены в табл. 67.

Таблица 67

Примеры гетерополисоединений

Центральный ион	Координируемый окисел		
	MoO ₃	WO ₃	T ₂ V ₂ O ₉
I (VII)	M ₅ [I(MoO ₄) ₆]	M ₅ [I(WO ₄) ₆]	—
Mn (II)	(NH ₄) ₃ H ₇ [Mn(MoO ₄) ₆]·3H ₂ O	—	—
Mn (IV)	—	Na ₂ H ₆ [MnO(WO ₄) ₅]	—
Te (VI)	M ₆ [Te(MoO ₄) ₆]	M ₆ [Te(WO ₄) ₆]	—
P (V)	M ₇ [P(Mo ₂ O ₇) ₆] Li ₆ [P ₂ (MoO ₄) ₅ O ₂ (OH) ₂]	{M ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]} —	M ₇ [P(V ₂ O ₆) ₆] —
As (V)	H ₇ [AsO(Mo ₂ O ₇) ₅] Na ₃ [AsO(MoO ₄) ₃]	— —	— —
Si (IV)	Ag ₈ [Si(Mo ₂ O ₇) ₆] K ₉ [Co(MoO ₄) ₆]·XH ₂ O	K ₄ H ₄ [Si(W ₂ O ₇) ₆] Hg ₆ [B(W ₂ O ₇) ₆] —	—
Co (III)	Ag ₇ [Sb(Mo ₂ O ₇) ₆]·15H ₂ O	—	—

Большинство солей гетерополикислот устойчиво в кислой или нейтральной среде, но разрушаются при подщелачивании. Большинство гетерополикислот и некоторые из их солей хорошо растворимы и кристаллизуются с образованием богатых водой кристаллогидратов. Таковы, например, гетерополикислоты состава

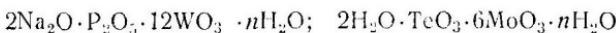


и др. Гетерополисоединения можно разделить на две группы:

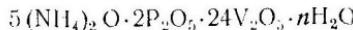
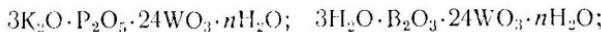
Гетерополисоединения получаются в растворе при добавлении к фосфатам, сульфатам, сelenатам, иодатам, силикатам и т. п. щелочных металлов окислов Mo (VI), W (VI), U (V) и других или при подкислении растворов этих солей, содержащих стехиометрические количества молибдат-, вольфрамат- и т. п. ионов.

Гетерополисоединения предельного типа. Okoно центрального иона координируется шесть или двенадцать мо-

лекул кислотного окисла элемента VI и V побочных групп. К таким соединениям относят:
гексаполикислоты



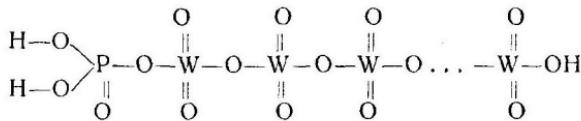
12-поликислоты



гетерополисоединения непредельного типа (иначе ненасыщенные гетерополикислоты) — это полисоединения, содержащие меньше двенадцати (но не шесть) или меньше шести молекул ангидрида на один центральный ион. Например: $\text{K}_{14}[\text{P}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_{11}(\text{OH})_2]$, $\text{K}_8[\text{SiO}(\text{W}_2\text{O}_7)_8]\cdot17\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_{22}[\text{P}_4\text{O}_4(\text{Mo}_2\text{O}_7)_{17}]\cdot40\text{H}_2\text{O}$

Строение гетерополисоединений окончательно не выяснено и до сих пор служит предметом оживленных дискуссий.

Впервые гетерополисоединения были описаны Берцелиусом, который рассматривал их как цепеобразные соединения. Например, с позиций его теории строение фосфорновольфрамовой кислоты представляется таким образом:



Как видно из формулы, основность гетерополикислоты и «исходной» (фосфорной) одинакова. Однако при исследовании этого вещества оказалось, что во внешней сфере может содержаться количество ионов металла, большее, чем этого требовала бы основность «исходной» кислоты.

Вернер предполагал, что в кремневольфрамовой кислоте $\text{H}_4\text{SiO}_4\cdot12\text{WO}_3\cdot30\text{H}_2\text{O}$ вокруг иона SiO_4^{4-} в вершинах октаэдра координируется шесть $[\text{MW}_2\text{O}_6]^+$ (где M — K, Na и др.) группы, четыре из которых связаны посредством главной валентности, а две другие — побочной.

Миолати и Розенгейм обобщили и распространили это положение Вернера на гетерополисоединения непредельного типа. Они считали, что гетерополикислоты получаются посредством замещения на ионы типа MoO_4^{2-} или $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ шести атомов кислорода кислородных кислот, например H_6TeO_6 , H_5IO_6 , $(\text{M}_4[\text{Te}(\text{WO}_4)_6]n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5[\text{I}(\text{WO}_4)_6]\cdot8\text{H}_2\text{O}$). С этих позиций гетерополисоединения двухвалентных элементов [например, Mn (II), Ni (II), Co (II)] оказываются производными «исходной» кислоты $\text{H}_{10}[\text{MnO}_6]$ и образуют соли $(\text{NH}_4)_3\text{H}_7[\text{Mn}(\text{MoO}_4)_6]$. Гетерополисоединения трехвалентных алюминия, хрома и кобальта про-

изводятся от кислоты общей формулы $H_9[M^{III}(MoO_4)_6]$, и должны давать соли, например $K_9[Co(MoO_4)_6] \cdot nH_2O$.

Аналогичным образом, предполагая, что в качестве аддендов выступают не MoO_4^{2-} , а $Mo_2O_7^{2-}$ -ионы, можно представить строение 12 гетерополикислот (см. табл. 67).

Строение кислот непредельного типа становится ясным, если принять, что не все шесть атомов кислорода, а только некоторые из них заместились на группы MoO_4^{2-} или $Mo_2O_7^{2-}$ или аналогичные анионы кислородных кислот других элементов. Таковы арсено-10-молибденовая $H_7[AsO(Mo_2O_7)_5]nH_2O$, кремний-10-вольфрамовая $H_8[SiO(W_2O_7)_5]nH_2O$ и мангано-(IV)-5-вольфрамовая $H_8[Mn^{IV}O(WO_4)_5]$ кислоты.

Взгляды Розенгейма и Миолати из-за несоответствия отдельных экспериментальных результатов с предсказаниями выдвинутой ими теории постепенно были отвергнуты.

Большое значение для выяснения строения гетерополисоединений в твердом состоянии имели рентгеноструктурные исследования. Так, в результате

исследования фосфорно-12-вольфрамовой кислоты $H_3[PW_{12}O_{40}]5H_2O$ было установлено строение иона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (рис. 23 *).

В каждой вершине тетраэдра PO_4 координируется по три октаэдра WO_6 таким образом, что кислород тетраэдра становится общим для трех октаэдров WO_6 , каждый из которых имеет еще две общие вершины с остальными двумя октаэдрами. Два атома кислорода из оставшихся трех оказываются общими с октаэдрами, связанными со второй вершиной тетраэдра. Атом кислорода, находящийся в шестой вершине, не является

с мостиковым и остается свободным. Атомы вольфрама внутри октаэдра занимают середины ребер куба, в центре которого находится атом фосфора. В пустотах между атомами располагаются молекулы H_2O .

Рентгенографическое исследование других гетеро-12-вольфраматов показало, что в твердом состоянии они имеют аналогичную структуру.

Гетеро-6-поликислоты типа $H_{12-n}[X^{n+}Mo_6O_{24}]$ построены совершенно по-иному. В них шесть MoO_6 октаэдров соединены между собой по ребру так, что, во-первых, каждый октаэдр имеет по две общие вершины с двумя соседними октаэдрическими группировками, во-вторых, две вершины каждого октаэдра остаются свободными и, в-третьих, шесть октаэдров MoO_6 образуют цикл, в центре которого находится центральный ион (рис. 24).

* Задимствован из работы Кеггина. Keggin, Nature, 132, 351 (1933).

Таблица 68

Гетерополисоединения различных типов (по Миолати — Розенгейму)

Тип гетерополикислоты	Гетерополикислота	Соль гетерополикислоты
Насыщенные гетерополикислоты		
12-гетерополикислота	$H_7 [P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	$K_3H_4 [P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O^*$
6-гетерополикислота	$H_7 [P(WO_4)_6] \cdot xH_2O$	$Na_2H_5 [P(WO_4)_6] \cdot xH_2O^*$
Ненасыщенные гетерополикислоты		
11-гетерополикислота	$W_2O_7 \{[POH(W_2O_7)_5] H_7\}_2$	$K_{14} [P_2(OH)_2(W_2O_7)_{11}]^{**}$
10,5-гетерополикислота	$[WO_4 \begin{array}{c} \\ P(W_2O_7)_5 \end{array}] H_{12}$	$(NH_4)_6 H_6 \left[\begin{array}{c} \\ WO_4 \\ \\ P(W_2O_7)_5 \end{array} \right]^*$
10-гетерополикислота	$H_8 \left[Si \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (W_2O_7)_5 \right]$	$K_8 \left[Si \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (W_2O_7)_5 \right]^*$
9-гетерополикислота	$[Mo_2O_7 \begin{array}{c} / \diagup P \\ \diagdown P \end{array} (Mo_2O_7)_4] H_{12}$	$[CN_3H_6]_{12} \left[\begin{array}{c} / \diagup P \\ Mo_2O_7 \\ \diagdown P \\ / \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (Mo_2O_7)_4 \right]^*$
8-гетерополикислота	$[O \begin{array}{c} \diagup P \\ \diagdown P \end{array} (Mo_2O_7)_4] H_{12}$	$Ag_{12} \left[\begin{array}{c} / \diagup P \\ O \\ \diagdown P \\ / \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (Mo_2O_7)_4 \right]^*$
3-гетерополикислота	$[P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (MoO_4)_3] H_3$	$Na_3 \left[P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} (MoO_4)_3 \right]^* \cdot xH_2O$
2,5-гетерополикислота	$[MoO_4 \begin{array}{c} / \diagup OH \\ \diagdown P \\ / \diagup OH \\ \diagdown P \end{array} (MoO_4)_2] H_6$	$Li_6 \left[MoO_4 \begin{array}{c} / \diagup OH \\ \diagdown P \\ / \diagup OH \\ \diagdown P \end{array} (MoO_4)_2 \right]^* \cdot 16H_2O$

* Наивысшая основность достигается только у некоторых солей.

** Наивысшая основность кислоты достигается в большинстве солей.

Если изучению строения предельных гетерополисоединений в твердом состоянии посвящено довольно большое количество работ и здесь достигнута некоторая ясность, то вопросы, связанные со строением непредельных гетерополисоединений, во многом остаются нерешенными.

Для изучения гетерополисоединений в растворе были привлечены многочисленные физико-химические методы.

Прежде всего для выяснения строения гетерополисоединений необходимо было знать, какое количество катионов находится во внешней сфере этих комплексов. Вопрос о максимальной основности этих кислот был одним из важнейших для признания той или иной теории их строения. Так, в соответствии с теорией Миолати и Розенгейма, максимальная основность фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой и других кислот равнялась семи. Следовательно, должны были существовать соли высокого замещения, в которых все семь атомов водорода кислоты были бы замещены на металл, например $\text{Na}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

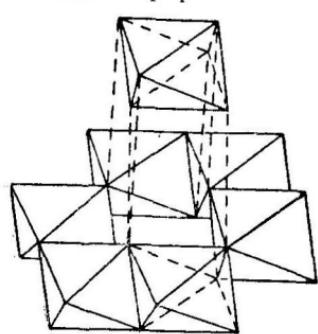
Были сделаны попытки синтеза таких соединений. Основность кислот изучалась методами потенциометрического, кондуктометрического, термометрического титрования. Однако с помощью этих методов не удалось доказать правильность или отвергнуть формулы типа $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Оказалось, что процессы замещения внешнесферных ионов гетерополисоединений сопровождаются сложными превращениями, связанными с разрушением внутренней сферы комплекса.

Рис. 24. Строение гетеросоединения $\text{M}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

Результаты рентгеноструктурного исследования в ряде случаев не согласуются с представлениями Миолати и Розенгейма. Некоторые авторы измеряли молекулярные веса гетерополисоединений, изучали спектры комбинационного рассеяния, магнитные свойства и т. д. Однако на основании имеющегося материала пока не удается полностью представить строение полисоединений в растворе.

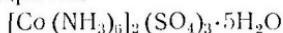
§ 3. СВЕРХКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кроме обычных комплексных соединений, которые содержат координированные группы в количестве, соответствующем координационным числам, характерным для комплексообразующих ионов металла, известен ряд так называемых *сверхкомплексных соединений*. В их состав входят координированные группы в числе большем, чем это предусмотрено координационной теорией. Это

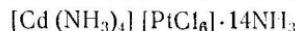
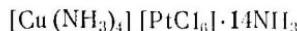


несоответствие между количеством координированных групп и координационным числом металла-комплексообразователя часто оказывается кажущимся. Во многих случаях удается представить строение этих соединений. Одним из наиболее эффективных методов их исследования является рентгеноструктурный анализ.

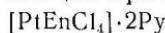
К сверхкомплексным соединениям относят:
кристаллогидраты:



аммиакаты:



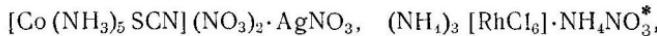
соединения, содержащие присоединенные молекулы аминов:



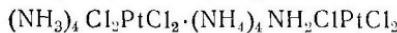
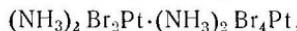
соединения, в состав которых входят «лишние» молекулы кислот:



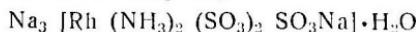
или солей:



сверхкомплексы, образованные двумя или несколькими молекулами комплексов:



* Для трехвалентного родия характерно внедрение во внутреннюю сферу ионов натрия или аммония. Например:



Комплексы содержат два подвижных иона Na^+ , которые легко диссоциируют в растворе, и поэтому заменяются на другие катионы (например, Zn^{2+} с образованием $\text{Zn}[\text{NaSO}_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$, не адсорбирующиеся анионитом, и один инертный внутрисферный натрий, входящий в состав координированной SO_3Na -группы. Этот ион Na^+ не диссоциирует в растворе, не адсорбируется в составе анионного комплекса $[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Na}]^{2-}$ анионитом. По-видимому, образование аналогичных сверхкомплексов с присутствующими в растворе анионами наблюдается в растворах, содержащих катион $[\text{En}_3\text{Pt}]^{4+}$ дающий так называемые внешнесферные комплексы с Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Вычисленные константы ассоциации этих комплексов (1, 1 для Cl^- , 8 для Br^- , $33 \cdot 10^3$ для SO_4^{2-} и 0,8 для NO_3^-) демонстрируют их довольно высокую устойчивость.

Отсутствие прямой связи центральный ион — «лишняя» молекула амина, кислоты, воды или соли было подтверждено в результате исследования физико-химических свойств, например термической устойчивости этих соединений. Так, «лишние» молекулы воды или пиридина теряются при нагревании комплекса до температуры кипения H_2O или соответствующего амина, тогда как удаление внутрисферных молекул H_2O , NH_3 и т. д., происходящее с разрушением комплекса, наблюдается при существенно более высокой температуре, которая определяется характером связи центральный ион — адденд.

Вопрос о природе связи в общем случае в сверхкомплексных соединениях не решен.

Однако ряд факторов позволяет сделать некоторые выводы о характере связи между комплексом и присоединенными к нему молекулами.

Присоединенные молекулы могут помещаться в пустотах кристаллической решетки комплекса с образованием так называемых *клатратных соединений*, или *соединений включения*.

Вокруг комплексного иона действует сферически симметричное электростатическое поле, напряженность которого меньше, чем полей, возникающих вокруг простых ионов вследствие значительно меньших размеров последних. Однако за счет этого поля в непосредственной близости комплекса могут удерживаться во второй и даже третьей и четвертой сферах ионы противоположного заряда. Вероятно подобными же причинами обусловлено образование внешнесферных комплексов между $[PtEn_3]^{4+}$ -ионом и присутствующими в растворе Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

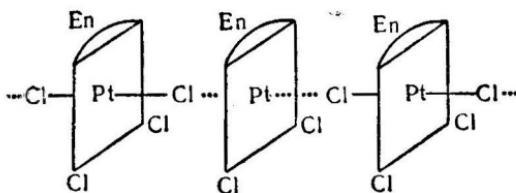
Устойчивость сверхкомплексов типа $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \times [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$ часто объясняют, учитывая кислотно-основное взаимодействие входящих в его состав комплексов. Известно, что $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ обладает слабыми кислотными свойствами, тогда как $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$ представляет собой довольно выраженное основание. Сверхкомплексное соединение может существовать за счет обмена протонами между кислотой и основанием.

В ряде случаев связь может осуществляться за счет обмена электронами. Такие сверхкомплексные соединения содержат центральные ионы одного и того же металла в разных степенях окисления. Например:



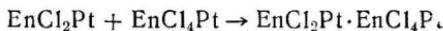
В течение длительного времени эти комплексы рассматривались как производные трехвалентной платины. Однако в результате физико-химических исследований был установлен их сверхкомплексный характер. Оказалось, что каждый из входящих в состав этих комплексов ионов платины обладает координационным чис-

лом шесть, а соединение построено в виде цепочек, где молекулы, образованные Pt (II), чередуются с производными Pt (IV).



В ряде случаев адденды в координированном состоянии все же не являются координационно насыщенными и сохраняют способность к присоединению посторонних катионов. Такими свойствами обладают Cl-, CN-, SCN-группы. К этой группе веществ относятся: $(\text{NH}_3\text{SCN})_2\text{Pt} \cdot \text{AgNO}_3$, $(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2\text{Pt} \cdot \text{AgNO}_3$ (см. гл. V, VI, XI). Возможно, что более правильно такие соединения трактовать как многоядерные комплексы.

Рассмотрим некоторые реакции образования сверхкомплексных соединений. Комpleксы типа $\text{EnX}_2\text{Pt} \cdot \text{EnX}_4\text{Pt}$, содержащие металл двух различных степеней окисления, получаются при окислении соединений, металл которых имеет более низкий заряд. Например:



Сверхкомплексы можно выделить в результате простого смешивания входящих в их состав компонентов. Так, при совместной кристаллизации EnBr_2Pt и EnBr_4Pt образуется сверхкомплекс $\text{EnBr}_2\text{Pt} \cdot \text{EnBr}_4\text{Pt}$. При добавлении пиридина к EnCl_4Pt кристаллизуется $\text{EnCl}_4\text{Pt} \cdot 2\text{Py}$.

ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОЕНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение комплексных соединений довольно сложно и не объяснимо с позиции классической теории валентности, развившейся во второй половине девятнадцатого столетия. Необходимо было выяснить, за счет каких сил происходит присоединение молекул одних валентно насыщенных соединений к другим.

Одними из первых научных представлений о строении координационных соединений явились теории Косселя и Льюиса.

Физический смысл представления об электронной паре, положенный Льюисом в основу теории образования связи, стал ясен только в результате развития квантовой механики, когда оказалась возможной математическая трактовка связи.

Собственно ионная и ковалентная связи оказались предельными случаями. Реальные связи носят, как правило, промежуточный характер.

§ 1. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КОССЕЛЯ

Электростатическая теория Косселя была выдвинута почти одновременно с теорией Льюиса. Одна из главных заслуг этих ученых состояла в том, что они сформулировали понятия о связи на основе представлений о делимости атома.

Разница между теориями Косселя и Льюиса состоит в понимании первичного акта взаимодействия атомов.

Согласно представлениям Косселя, образование соединения предшествует окислительно-восстановительный процесс, заключающийся в переходе электрона от атома одного элемента к атому другого. Например, при образовании NaF единственный электрон внешней оболочки атома Na переходит на внешнюю оболочку фтора. При этом у Na^+ обнажается предпоследняя восьмидесятая оболочка, а ион F^- дополняет внешнюю электронную оболочку до устойчивого октета. Таким образом процесс перехода электрона от атома одного элемента к другому сопровождается возникновением положительно заряженного иона Na^+ и отрицательно заряженного иона F^- . Вторичный процесс — сое-

динение ионов Na^+ и F^- в молекулу NaF под действием электростатических сил притяжения — следствие окислительно-восстановительного процесса.

Все это оказывается правильным для металлов, сравнительно легко теряющих электроны, и для галогенов, легко присоединяющих их. Но такой схеме не подчиняются органические соединения и многие из построенных по неионному типу неорганических веществ. Тем не менее воззрения Косселя приоткрыли путь к пониманию процесса образования комплексных соединений.

Схематически взаимодействие аниона и катиона можно изобразить, как это показано на рис. 25. Отрицательный заряд аниона концентрируется на внешней электронной оболочке. Анион и положительно заряженный точечный катион подходят друг к другу на конечное расстояние и между ними возникает силовое электрическое поле, тем большей напряженности, чем больше заряд этих ионов. Основная часть силовых линий такого поля направлена вдоль образующих конуса, в вершине которого находится катион, а в основании — анион. Чем меньше размеры аниона, тем более вытянут конус.

Теория Косселя явилась шагом вперед по сравнению с предыдущими теориями, так как валентность перестала рассматриваться как «жгут», связывающий воедино атомы различных элементов. Если согласно представлениям химиков XIX в. между одинарной и двойной связями существует принципиальная разница, то в теории Косселя это различие свелось к изменению напряженности поля между ионами. Так, в соединениях типа CaO интенсивность поля оказывается приблизительно в два раза большей, чем в солях MX_n^- . Но и в том и в другом случае силовые линии электростатического поля располагаются не только в пространстве между ионами, но и во всем объеме, окружающем молекулу (рис. 26).

Таким образом, за счет симметричного электростатического поля, окружающего молекулу, возможно присоединение других частиц (диполей или ионов). В молекуле валентно насыщенного соединения обнаруживаются возможности для проявления дополнительной валентности, за счет которой аддэнды придерживаются центральным ионом.

Итак, возникновение координационной связи по Косселю есть следствие взаимодействия ионов различного знака. Исходя из представлений Косселя, удалось объяснить не только сам факт существования комплексных соединений, но и сделать некоторые предположения относительно прочности связи в комплексах различной химической природы.

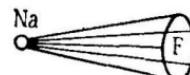
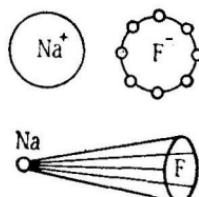


Рис. 25. Строение NaF с позиций теории Косселя (соотношения в размерах ионов на рисунке не переданы)

Известно, что определенные металлы дают простые соединения с одними элементами, но не образуют их с другими. Например, есть металлы, дающие прочные связи с азотсодержащими группами, другие — с серусодержащими, третьи — с галогенами. Но так как образование комплексного соединения — следствие образования простого соединения, то для элементов, дающих, например, устойчивые сульфиды, будут характерны комплексы именно с серусодержащими заместителями.

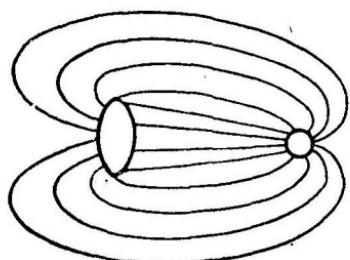


Рис. 26. Силовое поле вокруг ионов Na^+ и F^- в молекуле NaF с позиций теории Косселя (соотношения в размерах ионов на рисунке не переданы)

высокого положительного заряда и небольшой объем иона приводит к тому, что напряженность поля катиона значительно больше напряженности аналогичного поля аниона. Поэтому в качестве частиц, около которых координируются ионы или молекулы, обычно выступают атомы металлов. А так как поле вокруг центрального иона обладает сферической симметрией, то аддэнды располагаются в комплексе симметричным образом.

С достаточной степенью точности оправдываются предсказания, сделанные на основе теоретических воззрений Косселя относительно окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств комплексных соединений.

Из концепции Косселя о строении неорганических соединений вытекает целый ряд важнейших положений.

При образовании соединений происходит переход электронов от одних атомов к другим; поэтому атомный вес элемента в свободном состоянии отличается от атомного веса элемента в соединении на величину веса электрона.

Зная радиус иона и принимая ион жестким и неизменным, можно на основании закона Кулона и представлений Косселя сделать некоторые выводы относительно преимущественного образования тех или иных конфигураций молекулы и их устойчивости.

Впервые такие расчеты были проделаны Магнусом, который на основании простейших предположений о жесткости ионов и о справедливости применения к взаимодействию ионов закона Ку-

лона рассчитал энергию образования тех или иных соединений и показал, что в зависимости от величины радиуса и заряда иона металла для него оказывается характерной та или иная величина координационного числа.

Пусть к жесткому, однозарядному иону, например Ag^+ , притягивается цианид-ион. При этом образуется валентно насыщенное соединение AgCN . Если же к такой системе из двух ионов (противоположных по знаку заряда) со стороны иона серебра приближается вторая цианогруппа, то согласно закону Кулона силы притяжения составят $\frac{e^2}{r^2}$, где e — заряд иона Ag^+ или CN^- , а r — расстояние между центрами ионов Ag^+ и CN^- (рис. 27). Сила взаимодействия двух цианид-ионов тогда выразится формулой $\frac{e^2}{4r^2}$.

Коссель, затем и Магнус приняли, что на характер взаимодействия ионов не влияют никакие факторы и свойства соединения оказываются простой суммой свойств ионов. Следовательно, прочность образовавшегося комплекса будет зависеть от соотношения сил отталкивания и притяжения и может быть охарактеризована особой величиной — константой экранирования, представляющей собой отношение силы отталкивания к силе притяжения. Для рассматриваемого случая константа экранирования составит 0,25. Таким образом, прочность связи первой и второй цианогрупп сравнимы по величине.

Аналогичные расчеты можно провести для более сложных случаев взаимодействия одно-, двух-, трехзарядных ионов металлов-комплексообразователей с одной, двумя, тремя и большим числом групп. Результаты соответствующих расчетов комплексообразования различных по заряду ионов металлов приведены в табл. 69.

Так как константа экранирования представляет собой отношение двух величин одинаковой размерности, то она не зависит ни от химической природы адденда, или центрального атома, ни от размера ионов, ни от расстояния между ними.

Из таблицы видно, что, если заряд центрального иона равен единице, то силы притяжения преобладают над силами отталкивания даже в случае присоединения к центральному атому четырех аддендов. Для координационного числа 2 адденды и центральный ион располагаются по одной прямой. В случае координационного числа равного 3 возможно только расположение трех ионов в вершинах равностороннего треугольника, в центре которого находится центральный ион. Если к однозарядному положительному иону присоединяется 4 аддена, то образующийся

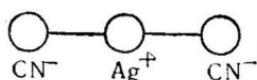


Рис. 27. Модель иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (соотношения в размерах ионов на рисунке не переданы)

Связь между наиболее энергетически выгодной пространственной конфигурацией комплекса и координационным числом центрального иона

Координационное число	Константа экранирования	Пространственная конфигурация комплекса
2	0,25	
3	0,58	
4	0,92	
4	0,96	
5	1,38	
6	1,66	
6	1,83	

комплекс может существовать в виде двух модификаций: квадрата или тетраэдра, причем вероятность образования симметричной конфигурации — тетраэдра в два раза больше, чем вероятность образования квадрата. При проявлении центральным ионом координационного числа 6 существование системы с шестью заместителями, расположенными в вершинах шестиугольника, вообще невозможно. Осуществление октаэдрической конфигурации практически маловероятно.

Можно рассчитать энергию образования соединения с одним, двумя, тремя и большим числом ионов.

Величина энергии связана с зарядом центрального атома n количеством присоединенных к нему ионов p , расстоянием между центральным атомом и аддендом r и константой экранирования s_p следующим образом:

$$m = p(n - s_p) \frac{e}{r},$$

Изменение величин m , пропорциональных энергии образования комплексного иона в зависимости от координационного числа и заряда центрального иона

Заряд центрального иона, n	m при p равном							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,00	1,50	1,26	0,32				
2		3,50	4,26	4,32	3,12	2,04		
3			7,26	8,32	8,12	8,04	4,90	
4				12,32	13,12	14,04	11,90	12.

где m — величина, пропорциональная энергии образования (табл. 70) комплекса из отдельных ионов.

Оказывается, что по мере увеличения координационного числа величина m , а следовательно, и пропорциональная ей энергия образования сначала увеличиваются, а потом, пройдя через максимум, уменьшаются.

Рассмотрим соотношения, наблюдаемые в молекуле MX , если $p=1$ и $n=1$. Как видно из данных таблицы, энергия образования второй связи составляет около 50% от энергии образования первой. Эти величины, характеризующие прочность первой и второй связей, оказываются сравнимыми. Энергия образования комплекса с тремя аддендами меньше, а с четырьмя гораздо меньше, чем соответствующее значение для комплекса типа MX_2^- . Поэтому наиболее обычными для однозарядных ионов металла являются комплексы типа MX_2^- .

Пусть центральный ион обладает величиной заряда 2^+ . Это отвечает комплексообразованию в молекуле типа MX_2 . Величина m для молекул такого типа составляет 3,5. Таким образом, теплота образования соединения MX_2 в 3,5 раза больше аналогичной константы для MX . Присоединение третьего и четвертого заместителей происходит с выделением тепла и соответствующие комплексы MX_3^+ и MX_4^{2+} устойчивы. При переходе к комплексам с пятью заместителями MX_5^{3-} процесс протекает с выделением меньшего количества тепла и полученные соединения должны быть неустойчивы. Наконец, при p равном 6 и $n=2$ величина m составляет меньше 50% максимального значения.

Энергия образования третьей связи в комплексе MX_3^- составляет 0,76, т. е. по величине эта связь близка к «некомплексной» связи в MX . Так как величины m для ионов MX_3^- и MX_4^{2-} близки, то согласно воззрениям Косселя и Магнуса образование

этих комплексных ионов равновероятно. Тем не менее на практике осуществляется координационное число 4, тогда как комплексы типа MX_3^- встречаются сравнительно редко.

С другой стороны, исходя из правила Косселя — Магнуса, образование иона типа MX_6^{4-} совершенно невозможно. Но соединение $K_4Fe(CN)_6$ не только известно, но и обладает достаточной устойчивостью.

Комплексы MX_3 получаются с большим выделением тепла ($m=7,26$). Максимум выделения энергии для $n=3$ лежит при $p=4$. Так как этот максимум не носит выраженного характера (величины m для MX_4^- , MX_5^{2-} , MX_6^{3-} и MX_3 близки), то возможны ионы MX_5^{2-} и MX_6^{3-} . В действительности для большинства трехвалентных ионов металлов-комплексообразователей характерно координационное число 6; лишь некоторые из них обладают координационным числом 4. Комплексы типа MX_5^{2-} малоизвестны.

В результате присоединения четвертого аддента к комплексу MX_3 выделяется энергия, большая по величине той, которая освобождается при образовании «некомплексной» связи в молекулах типа MX .

Из данных таблицы видно, что энергия присоединения иона X к нейтральной соли AX_n , содержащей этот анион X с образованием комплекса AX_{n+1} , увеличивается при повышении заряда центрального иона n .

Подобные расчеты можно привести для случая, когда роль координируемых групп играют дипольные молекулы. При этом оказывается, что закономерности, характерные для комплексов ионного типа, не оправдываются для соединений, содержащих дипольные молекулы. В частности, меняются координационные числа ионов металла. В этом смысле заместители дипольного типа не эквивалентны аддендам-ионам. Сравнение результатов расчета величин m для соединения двухзарядных катионов содержащих дипольные молекулы, с аналогичными данными для комплексов с аддендами ионного типа показывает, что наиболее вероятное значение координационного числа смещается от 6 к 4.

Таким образом, если для двухзарядного иона металла-комплексообразователя M^{2+} характерны соединения типа MX_4^{2-} , то тот же самый ион M^{2+} может присоединять 6 молекул дипольного типа с образованием комплекса MX_6^{4-} .

В качестве примера взаимодействия ионов металла с дипольными молекулами рассмотрим процесс гидратации ионов M^{2+} (табл. 71). Из данных таблицы видно, что с увеличением радиуса металла энергия гидратации уменьшается (при низких координационных числах). При повышении координационного числа для

Величины энергии образования гидратов и аммиакатов (расчетные данные)

Формула комплекса	Величина энергии образования комплекса при				
	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3	<i>n</i> =4	<i>n</i> =5	<i>n</i> =6
$\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$	2,61	2,93	3,33	3,43	2,94
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$	1,43	2,02	2,53	3,25	2,92
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$	0,65	0,78	0,83	0,86	0,73
$\text{L}(\text{NH}_3)_n^+$	0,50	0,54	0,61	0,63	0,53

более крупных ионов энергия гидратации изменяется быстрее, чем для ионов металлов меньшего размера.

Электростатические представления оправдываются для целого ряда других комплексных соединений, содержащих дипольные молекулы. Молекула воды (диполь, характеризующийся большой жесткостью) обладает дипольным моментом, равным 1,8. Дипольный момент молекулы NH_3 равен 1,5 (по сравнению с H_2O отличается меньшей жесткостью). Так как величина дипольного момента NH_3 меньше, чем у H_2O , то аммиакаты должны быть менее устойчивыми, чем гидраты. Действительно в случае соединений лития дело обстоит именно таким образом. Однако в некоторых случаях могут наблюдаться обратные соотношения. Часто устойчивость соединений нельзя объяснить с позиций электростатических представлений. Например, известно большое количество соединений с формально нульвалентным центральным атомом. Сюда относится ряд комплексных соединений платины, палладия и других металлов, например комплекс палладия с фенилизонитрилом, для которого были изучены реакции замещения с триарилфосфитами. Подобные реакции не могут сопровождаться окислительно-восстановительными процессами, так как оба вступающих в реакцию вещества характеризуются восстановительными свойствами.

Существование соединений, содержащих формально нульвалентный центральный ион, показывает, что причиной образования устойчивых комплексных соединений является не наличие заряда на центральном атоме, а какие-то другие изменения в состоянии иона до и после взаимодействия.

С точки зрения теории Косселя не находит объяснения вопрос и о цветности соединений. Принимая, что свойства соединения аддитивно слагаются из свойств ионов, Коссель должен был прийти к выводу, что если ионы, входящие в состав какого-то вещества, бесцветны, то и получающееся в результате их взаимо-

действия соединение также бесцветно. В действительности же, например, соединения K_2S , $HgCl_2$ и KI не окрашены, тогда как построенные из тех же ионов HgS и HgI_2 обладают интенсивной окраской. То же наблюдается и для комплексов, содержащих дипольные молекулы.

Коссель ошибочно принимал существование неизменяемых ионов типа благородных газов.

С позиций теории Косселя становится непонятным факт замедления химических реакций комплексообразования. Если бы комплексные соединения целиком и полностью отвечали представлениям Косселя, то их образование должно было бы протекать с ионной скоростью.

На основании теории Косселя удалось объяснить сферическую симметрию комплексных соединений, но оставалось неясным, почему комплексы некоторых двухвалентных металлов (например, платины или палладия), построенные в форме квадрата, отличаются достаточной прочностью и не переходят в более симметричные тетраэдрически построенные соединения.

§ 2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ

Для объяснения фактов, непонятных с позиций теории Косселя, Фаянс ввел представления о поляризации ионов.

Под действием жестких многовалентных катионов происходит смещение электронных оболочек отрицательно заряженных ионов

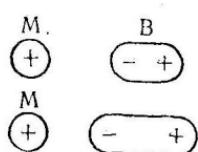


Рис. 28. Поляризация диполя В положительно заряженным ионом А

в сторону центрального иона, т. е. на заместитель индуцируется диполь, вследствие чего повышается прочность связи адденд — центральный ион. Этот процесс заходит тем дальше, чем больше электросродство центрального атома.

Развивая эту идею, Ван Аркель показал, почему некоторые металлы образуют устойчивые аммиакаты и мало прочные гидраты. Молекула аммиака хотя и обладает небольшим дипольным моментом, но под действием поля положительного иона она может деформироваться в большей степени, чем молекула H_2O .

Если радиус поляризующего катиона меньше, чем $1,9 \text{ \AA}$, то величина дипольного момента NH_3 становится больше, чем величина дипольного момента H_2O . Поэтому ион NH_4^+ более прочен по сравнению с H_3O^+ .

Ван Аркель вычислил величину энергии, необходимую для увеличения длины диполя.

Рассмотрим, что происходит при сближении жесткого иона М (типа H^+) и легко деформирующейся молекулы В (например, NH_3) (рис. 28).

Положительный конец диполя отталкивается одноименно заряженным ионом, а отрицательный конец — притягивается им. За счет такого взаимодействия происходит удлинение диполя, т. е. дипольный момент, равный произведению величин зарядов на расстояние между ними, увеличивается. Поэтому сила взаимодействия жесткого иона М и вновь образовавшегося диполя окажется больше, чем сила взаимодействия недеформированного диполя с жестким ионом.

Таким образом, энергия взаимодействия жесткого иона и деформируемого диполя выражается суммой трех членов:

$$U = U_1 - U_2 + U_3,$$

где U_1 — энергия взаимодействия недеформированного диполя с жестким ионом М;

U_2 — работа, которую надо затратить на растяжение диполя;

U_3 — энергия дополнительного взаимодействия за счет растяжения диполя В.

Если положительный ион подвергается деформации, то выражение $U = U_1 - U_2 + U_3$ усложняется, так как в этом случае надо учитывать еще энергию U_4 поляризации иона М и энергию взаимодействия образовавшегося диполя В с наведенным диполем U_5 . В последнем случае энергия взаимодействия диполя В и подвергающегося деформации иона М выразится как сумма пяти членов:

$$U = U_1 - U_2 + U_3 - U_4 + U_5.$$

Ван Аркель рассчитал энергию образования различных гидратов и аммиакатов отдельных металлов. Соответствующие значения для комплексов серебра (I):

	без учета поляризации алленда	с учетом поляризации внутрисферных воды и аммиака
$Ag \cdot H_2O^+$	41 кал	44 кал
$Ag \cdot NH_3^+$	50 кал	49 кал

Учитывая поправки на поляризацию, для энергии образования аммиаката получится значение 49 кал, а для энергии образования гидрата — величина 44 кал (результаты оптических исследований). Из величин, приведенных выше, видно, что аммиакаты серебра (I) обладают большей устойчивостью, чем

соответствующие гидраты. Указанные закономерности оправдываются в том случае, если комплексы равновесны, т. е. реакции протекают мгновенно.

Подобного рода рассуждения не приложимы к замедленным реакциям неравновесных комплексных соединений.

С учетом поляризации ионов становится понятным асимметричное строение целого ряда органических и неорганических соединений.

Например, вследствие поляризационного взаимодействия кислорода и водорода молекула H_2O имеет форму треугольника (рис. 29). Дипольный момент H_2O составляет 1,84 дебая.

Однако в ряде случаев ожидаемый результат взаимодействия ионов совершенно не отвечает реальной действительности. Например, согласно представлениям Ван Аркеля комплексные соединения с координационным числом 4 должны обладать пирамидальным строением (рис. 30), а пятая вершина пирамиды занята центральным ионом (адденды располагаются в вершинах основания).

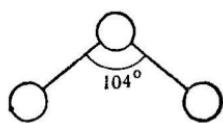


Рис. 29. Строение молекулы H_2O

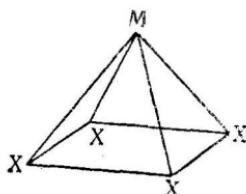


Рис. 30. Строение комплексов с координационным числом 4 (представления на основе поляризационной теории)

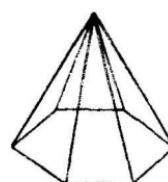
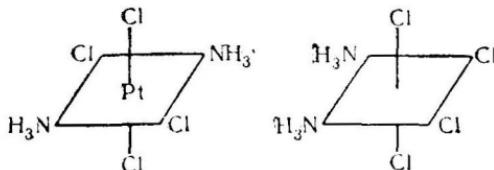


Рис. 31. Строение комплексов с координационным числом 6 (представления на основе поляризационной теории)

Соединения с шестикоординационными центральными ионами предполагаются построенными в виде шестиугранной пирамиды (рис. 31), в шести вершинах основания которой находятся адденды, а в седьмой — центральный ион.

В действительности оказалось, что предсказания поляризационной теории относительно строения комплексных соединений с координационным числом 6 и 4 не оправдываются, а в большинстве случаев соответствующие комплексы имеют октаэдрическое, тетраэдрическое или плоское строение. Это было показано как путем сравнения теоретического числа изомеров, выведенного на основании моделей, изображенных на рис. 30, 31 с числом выделенных геометрических изомеров, а также с помощью рентгенографического исследования.

Например, установлено, что формуле $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ отвечают два геометрических изомера



тогда как модель рис. 31 требует образования для такого соединения трех геометрических изомеров. Рентгеноструктурное изучение этого и ему подобных соединений показывает, что для них характерно октаэдрическое строение, тогда как большинство комплексных ионов, у которых центральный атом проявляет координационное число 4, построено по плоскому или тетраэдрическому типу.

Последовательное проведение принципов поляризационной теории неизбежно ведет к отрицанию теории Косселя и признанию теории Льюиса. Например, пусть к легко деформирующемуся иону А приближаются четыре диполя (рис. 32). Приближение дипольных молекул X к иону А способствует, как это показано на рисунке, искривлению круговых орбит электронов и образованию устойчивого октета электронов. Такое удаление электронов от атома должно привести к стабилизации высших валентных состояний центрального атома. На самом же деле это последнее правило оправдывается далеко не всегда и известно немало случаев, когда наблюдается увеличение устойчивости низших состояний окисления.

§ 3. ТЕОРИЯ ЛЬЮИСА. КОНЦЕПЦИЯ СИДЖВИКА ОБ ЭФФЕКТИВНОМ АТОМНОМ НОМЕРЕ

Льюис не предполагал обязательного осуществления предварительного окислительно-восстановительного превращения атомов в ионы. Наоборот, окислительно-восстановительный процесс является следствием образования соединений.

Льюис считал, что в основе возникновения связи в молекуле лежит наличие между атомами одной или нескольких электронных пар.

Косвенным доказательством реальности существования пары электронов служит следующий факт.

Подсчет общего количества связевых электронов в соединениях различного типа показывает, что большинство веществ со-

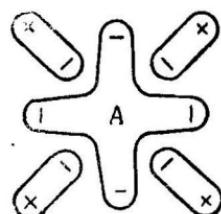


Рис. 32. Искривление орбит электронов при взаимодействии иона А с молекулами диполей X (представления на основе поляризационной теории)

держит четное число электронов. Исключение составляют окислы азота NO и NO_2 . Однако оба эти окисла характеризуются несколько аномальными свойствами и переходят в соединения с четным количеством электронов связи. Так, NO_2 содержит 23 электрона, но даже при обычной температуре двуокись азота легко полимеризуется, давая N_2O_4 с четным числом электронов (46). Полимеризация NO при обычных условиях протекает на сотые доли процента. Однако NO легко присоединяет кислород, причем скорость этой реакции в противоположность обычным процессам окисления увеличивается с понижением температуры.

Процесс возникновения электронной пары при связеобразовании впоследствии получил обоснование с точки зрения квантовой теории. Хотя модель Льюиса (с дополнениями Лангмюра) дала возможность понять некоторые экспериментальные факты, в настоящее время она совершенно оставлена.

Как Льюис, так и Коссель полагали, что процесс связывания атомов в молекуле сопровождается образованием устойчивой восьмивалентной оболочки. Льюис пытался конкретизировать

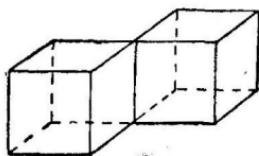


Рис. 33. Строение молекулы Cl_2 по Льюису

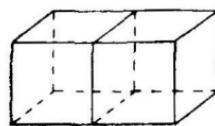


Рис. 34. Строение молекулы O_2 по Льюису

это понятие, указывая, что электроны находятся в вершинах куба, в центре которого помещается ядро с внутренними электронными оболочками. Для объяснения возникновения одинарных, двойных и тройных связей Льюис постулировал, что в молекуле Cl_2 (одинарная связь) два куба соединяются по ребру (рис. 33). Если в молекуле есть двойная связь, то это можно интерпретировать, принимая, что кубы имеют одну общую грань. Такая двойная связь прочнее на разрыв, чем одинарная. Действительно молекула O_2 прочнее, чем Cl_2 (рис. 34).

Лангмюр постарался довести до логического конца представления о пространственной интерпретации восьмерки электронов.

Он предположил, что атом имеет не кубическую, а тетраэдрическую форму, причем электронные пары находятся в вершине тетраэдра, как это показано на рис. 35.

Молекула Cl_2 с точки зрения этих представлений построена в виде двух тетраэдров (рис. 35, б), имеющих одну общую вершину; молекула O_2 состоит из двух тетраэдрически построенных атомов с общим ребром (рис. 35, в). Молекулу N_2 , в которой,

согласно Лангмюру, между атомами N осуществляется тройная связь, можно представить в виде треугольной бипирамиды (рис. 35, г). В действительности молекула азота обладает еще большей прочностью по сравнению с Cl₂ и O₂, что проявляется в крайней химической инертности азота.

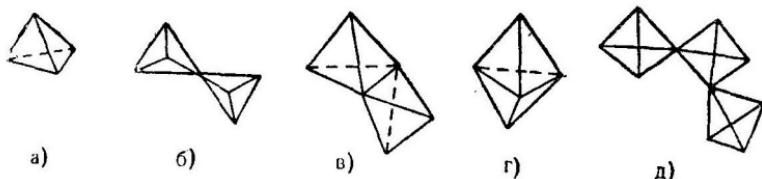


Рис. 35. Строение молекул: а) неона, б) хлора, в) кислорода, г) азота, д) углерода по Лангмюру

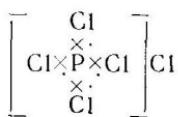
На основании теории Льюиса удается объяснить некоторые кажущиеся аномалии в поведении отдельных соединений, в особенности тех, строение которых не укладывается в рамки теории Косселя.

Например, по Косселю строение пятиокиси фосфора и его пентахлорида аналогично, хотя в свойствах этих веществ имеются существенные различия. P₂O₅ — единственный высший окисел среди окислов пятой группы, не восстанавливющийся водородом, т. е. это очень прочное соединение. PCl₅ при нагревании до сравнительно невысокой температуры диссоциирует по схеме



Разница в свойствах этих двух соединений, не рассматриваемая теорией Косселя, была объяснена Льюисом, представившим строение пентахлорида и пятиокиси фосфора, как это показано на рис. 36. В молекуле P₂O₅ у атомов P есть свободные места, не занятые электронными парами. Этим объясняется способность P₂O₅ к полимеризации и присоединению одной или нескольких молекул воды с образованием различных продуктов гидратации. Оставалась неясной только причина устойчивости десятиэлектронной оболочки, образующейся в молекуле PCl₅.

Лангмюр предложил рассматривать формулу этого соединения таким образом. Четыре атома Cl находятся в непосредственной близости к атому P, тогда как пятый атом Cl удерживается силами электростатического притяжения



Как подтвердило дальнейшее изучение свойств P_2O_5 и PCl_5 , такие представления о строении в значительной степени соответствовали действительности. Рентгенографические исследования показали, что PCl_5 в кристаллическом состоянии имеет димерное строение $[PCl_4][PCl_6]$.

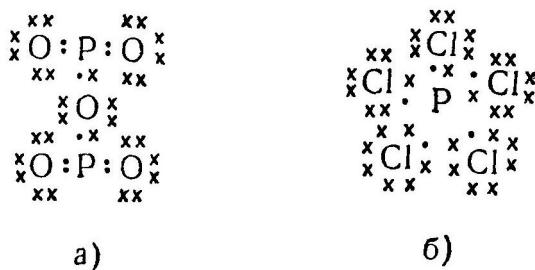


Рис. 36. Строение: а) P_2O_5 и б) PCl_5
по Льюису

Хотя в ряде простейших случаев теория Льюиса и дает некоторое представление о строении отдельных соединений, тем не менее в своем первоначальном виде она не приложима к химии комплексных соединений, так как максимально возможная валентность центрального атома с точки зрения этой теории оказывается равной четырем.

Основные положения теории Льюиса, относящиеся к комплексным соединениям, были развиты Сиджвиком.

Сиджвик допустил, что можно провести параллель между образованием устойчивого октета электронов у огромного количества простых соединений, устойчивой конфигурацией электронов, возникающей в результате комплексообразования у центрального иона комплекса, и числом электронов в электронной оболочке инертного газа. Эта гипотеза Сиджвика основывалась на предположении, что существуют не только обычные ковалентные связи, оба связевых электрона которых первоначально находятся у двух различных атомов, но и донорно-акцепторные, где оба связевых электрона до взаимодействия принадлежат одному и тому же атому — донору электронной пары. Связи такого типа возникают в ионе NH_4^+ . На внешней оболочке атома азота находится 5 электронов. В молекуле NH_3 используется три из них и одна электронная пара остается свободной. В ионе есть свободная орбита, на которой могут быть два электрона. В результате присоединения иона H^+ молекула NH_3 переходит в ион NH_4^+ . Такая донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной связи только происхождением связевых электронов. Количество связей соответствует координационному числу центрального иона.

Сумма электронов центрального атома и электронов, отдаваемых аддендами для образования координационных связей, называется *эффективным атомным номером* и обозначается иногда сокращенно ЭАН. При вычислении этой величины предполагают, что: доноры электронных пар, например O, N и т. п., передают центральному иону по два электрона на образование связи; окись азота дает связь с центральным ионом посредством трех электронов; атомы водорода и галогенов отдают для связи по одному электрону.

Эти допущения позволили Сиджвику вычислять эффективный атомный номер для любого комплексного соединения, причем для устойчивых мономерных соединений он оказывался равным порядковому номеру одного из инертных газов. Если эффективный атомный номер отличается от порядкового номера элемента, то соответствующее соединение должно обладать малой устойчивостью или, иметь полимерное строение. Действительно, в целом ряде случаев это предположение Сиджвики оправдалось.

Однако часто наблюдаются отклонения от правила Сиджвики. Например, совершенно устойчивый мономерный ион $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ имеет ЭАН, неравный атомному номеру следующего за платиной инертного элемента родона. При вычислении эффективного атомного номера $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ надо учитывать строение комплексного соединения, заряд комплексного иона, атомный номер центрального атома. Атомный номер Co равен 27. Пять молекул амиака образуют донорно-акцепторные связи за счет свободных пар электронов. Заряд комплексного иона +2. Внутрисферная хлорогруппа предоставляет для связи один электрон. Суммируя, находим, что значение эффективного атомного номера пентаммиахлорокобальтихлорида равно $27 + 5 \cdot 2 + 1 - 2 = 36$, т. е. соответствует атомному номеру инертного газа аргона. Для соединения триамминового типа $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ он также равен $27 + 3 \cdot 2 + 3 = 36$. Таким образом, при переходе от соединений одного типа к другому эффективный атомный номер не изменяется.

Несмотря на кажущуюся простоту и общезначимость теория Сиджвики оказалась бесплодной.

§ 4. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Образование, строение и свойства комплексных соединений можно объяснить на основании одного из следующих теоретических подходов: теории валентных связей, теории кристаллического поля, теории молекулярных орбит. Каждая из них основывается на представлениях квантовой химии. При рассмотрении связеобразования, чтобы избежать математических трудностей, связанных с поиском точного описания движения электрона в

атоме или молекуле, часто предполагают, что электрон движется независимо от других электронов в некотором поле, создаваемом остальными электронами и ядрами системы (одноэлектронное приближение). Волновую функцию электрона ψ , квадрат которой характеризует вероятность нахождения электрона в неко-

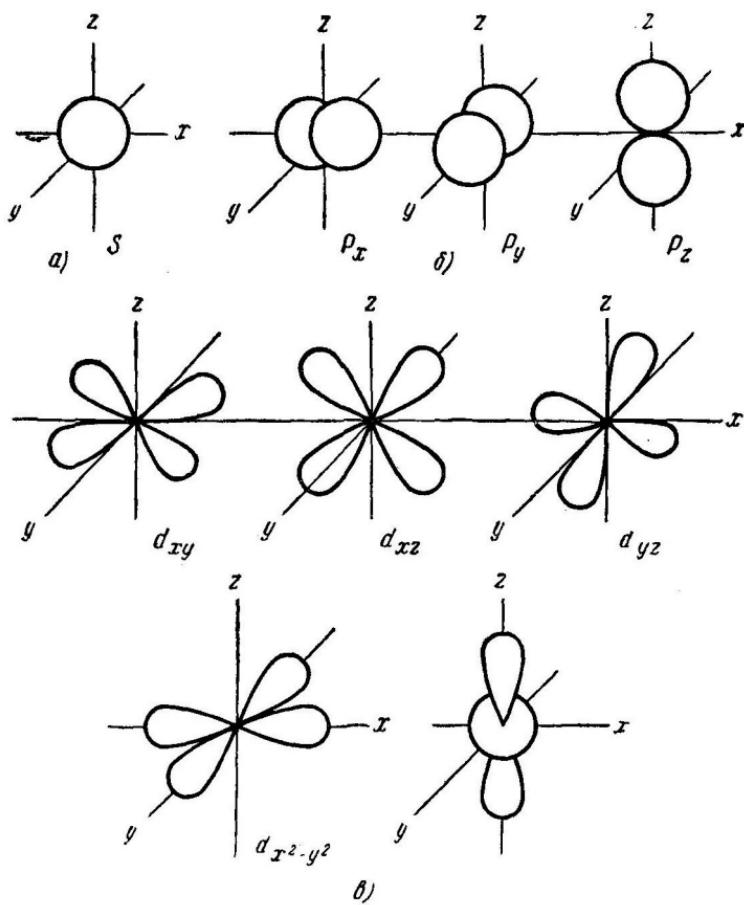


Рис. 37. Распределение электронной плотности различных атомных орбит:

а) s -орбиты; б) p -орбиты; в) d -орбиты

торой части окольядерного пространства, удается представить в виде $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta, \varphi)$, где $R(r)$ зависит от расстояния r электрона от ядра, а $\Theta(\vartheta, \varphi)$ представляет собой зависимость от угловых координат электрона ϑ и φ .

Угловая зависимость ψ_s , ψ_p и ψ_d -функций атома показана на рис. 37. Вместо обозначений ψ_s , ψ_p и ψ_d часто пишут просто

s, *p* и *d*. *s*-Функция, описывающая распределение электронной плотности *s*-электронов, сферически симметрична. *p*-Функции ориентируются вдоль трех осей декартовых координат. d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (d_ϵ или t_{2g})-Функции ориентируются вдоль биссектрисы углов xoy , xoz и yoz , соответственно (*o* — начало координат). Диаграмма углового распределения d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ - (d_γ — или e_g) функции, представленная на рис. 37, не нуждается в дополнительном объяснении.

На каждой из перечисленных *s*, p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ -орбит в соответствии с принципом Паули может быть не больше двух электронов с противоположными спинами. Порядок заполнения атомных *s*-, *p*- и *d*-орбит определяется их энергией и принципом Паули. В атоме электроны стремятся распределиться так, чтобы на орbitах равной энергии находилось бы максимальное число электронов с параллельными спинами.

Образование связи в неорганическом соединении происходит в результате взаимодействия (перекрывания) атомных орбит соединяющихся атомов. В результате перекрывания могут возникнуть не любые, а только некоторые, разрешенные комбинации атомных орбит. Полагают, что чем больше перекрывание атомных орбит (измеряемое *интегралом перекрывания*) $\int \Psi_a \Psi_b d\tau$ (где Ψ_a и Ψ_b волновые функции взаимодействующих атомов, а $d\tau$ — элемент объема), тем прочнее связь.

Теория валентных связей. В комплексах, внутренняя сфера которых образована однородными аддендами, все связи центральный ион — адденд идентичны. Поскольку в большинстве случаев ион металла-комплексообразователя может предоставить для связеобразования энергетически неэквивалентные орбиты принимают, что при связеобразовании происходит *гибридизация орбит*. Гибридизация заключается в том, что атомные орбиты, принимающие участие в связеобразовании и первоначально различные по энергии, например *s*- и *p*-орбиты, дают новую совокупность эквивалентных гибридных орбит. Новые гибридные орбиты отличаются между собой направлением в пространстве. Координационное число центрального иона равно числу гибридных орбит, принимающих участие в образовании связи. В зависимости от того, какие орбиты используются для связи, комплекс обладает тем или иным строением. Например, если для связей служат гибридные орбиты, возникшие в результате гибридизации *s*-, трех *p*- и двух *d*-атомных орбит центрального атома (d^2sp^3 -гибридизация), то комплекс обладает октаэдрическим строением (табл. 72). В таблице перечислены важнейшие типы гибридных орбит и типы возникающих при гибридизации конфигураций. Если область перекрывания орбит симметрична относительно линии, соединяющей взаимодействующие атомы, то связь называется σ -связью. Таковы связи, обра-

Важнейшие типы гибридных орбит и конфигурация
образующихся комплексов*

Координатное число	Гибридные орбиты	Строение образующихся комплексов	Примеры комплексов, в которых осуществляется одна из возможных гибридизаций
2	\underline{sp} , \underline{dp} p^2 , \underline{dz} , d^2	Линейное	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, ICl_2^-
3	d^3 , $\underline{sp^2}$, dp^2 , $\underline{d^2s}$ dsp p^3 , d^2p	Ангулярное Тригональное плоское Несимметричное плоское Тригональная пирамида	H_2O , TlCl_2^- ClF_3 , BCl_3 NH_3
4	$\underline{sp^3}$, d^3s $\underline{dsp^2}$, d^2p^2 d^2sp , $\underline{p^3d}$, d^3p	Тетраэдрическое Тетрагональное плоское Неправильный тетраэдр	PBr_4^+ , PCl_4^+ , $\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{CoCl}_4^-$ PtCl_4^{2-} , $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{TeCl}_4 [\text{IO}_2\text{F}_2]^-$
5	$\underline{nsp^3nd}$ $\underline{\overline{d^3sp^{**}}}$ $(n-1)d np^3nd$, d^4p , d^2sp^2 , d^4s , d^2p^3 d^3p^2 d^5	Тригональная пирамида Тетрагональная пирамида Пентагональное плоское Пентагональная пирамида	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ IF_5 , $\text{NiBr}_3 ((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2$
6	$\underline{d^2sp^3}$ d^4sp , d^5p $\underline{np^3nd^3}$ d^3sp^2 , d^5s , d^4p^2 $(n-1)d^3nsnp^3$, d^5sp	Октаэдр Тригональная призма Тригональная антипризма Смешанное Октаэдр; седьмой адденд находится над центром одной из граней	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ MoS_2 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^{**}$ ZrF_7^{3-}
7	d^4sp^2 , d^4p^3 , d^5p^2 $\underline{nsp^3nd^3}$ d^4sp^3 d^5p^3 d^5sp^2	Тригональная призма; седьмой адденд в центре прямоугольной грани Пентагональная бипирамида Додекаэдр Антпризма Гранецентрированная призма	TaF_7^{2-} IF_7 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ TaF_8^{3-}

* Одной чертой подчеркнуты наиболее распространенные типы гибридизаций, а двойной — типы гибридизации, при которых важно учитывать использование для связи высшей или низшей d -орбиты (n -главное квантовое число электронов).

** Соединение имеет полимерное строение.

зующиеся в результате перекрывания s -, p_x - (рис. 38), p_y -, p_z -
 $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбит адденда с гибридной орбитой центрального иона. d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} - Орбиты не могут быть использованы для образования σ -связей, так как максимум электронной плотности у них располагается вдоль биссектрисы угла. При их взаимодействии, например с p - и d -орбитами аддендов, получаются так называемые π -связи (рис. 39), которые симметричны относительно

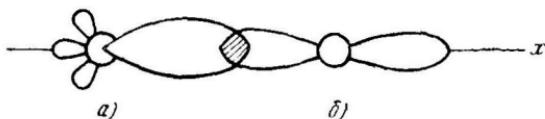


Рис. 38. Перекрывание d^2sp^3 гибридной орбиты центрального атома с p -орбитой адденда:
 а) d^2sp^3 -гибридная орбита; б) p -орбита адденда

но плоскости, проходящей через линию, соединяющую взаимодействующие атомы. В этом случае вдоль оси связи наблюдается минимум электронной плотности. Образование π - и σ -связей может происходить одновременно. Такие связи носят кратный характер и отличаются повышенной электронной плотностью.

Две подходящим образом расположенные d -орбиты (например, d_{xy} -орбиты центрального атома и адденда) могут дать так называемые δ -связи, характеризующиеся двумя узловыми пло-

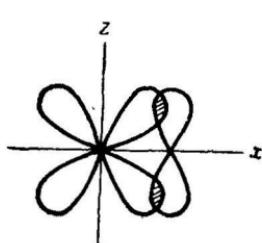


Рис. 39. Образование π -связей между двумя орбитами. Перекрывание d_{xz} и p_z атомных орбит двух атомов. Связь осуществляется вдоль оси x

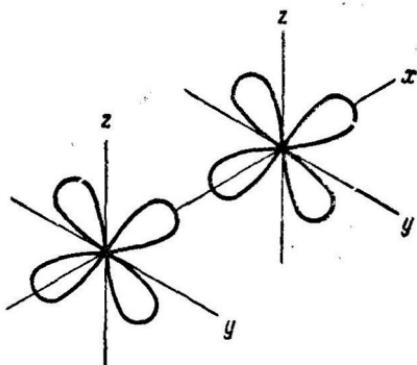


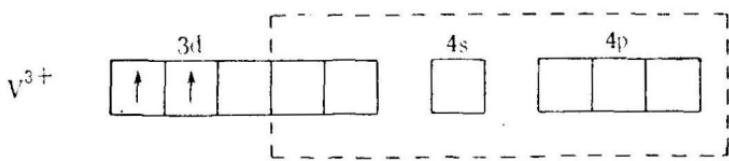
Рис. 40. Взаимодействие между двумя d_{yz} -орбитаами. Связь осуществляется вдоль оси x

костями, пересекающимися по оси связи (рис. 40). В химии комплексных соединений δ -связи встречаются сравнительно редко.

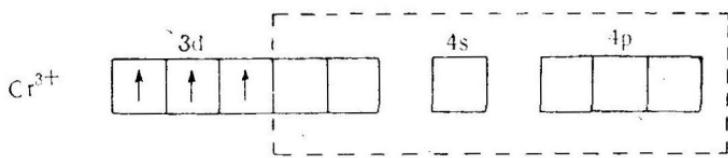
Теория валентных связей позволяет таким образом объяснить пространственную конфигурацию, и наблюдаемые координацион-

онные числа центральных ионов. Известны попытки интерпретировать повышенную прочность некоторых комплексов.

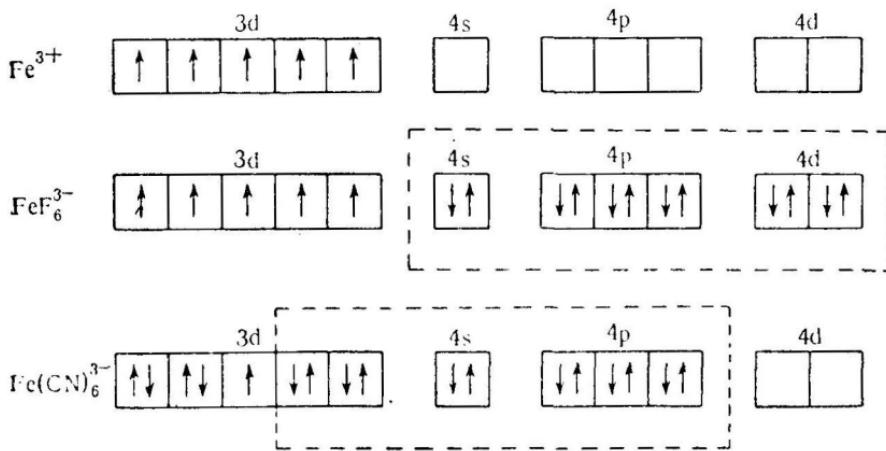
Если используемые для связей s -, p -, d -орбиты обладают одинаковыми квантовыми числами, то такие комплексы лабильны. Если главное квантовое число d -орбиты на единицу меньше, чем s - и p -уровней, то соответствующие комплексы могут быть или инертными или лабильными. Последнее зависит от того, все ли несвязевые орбиты заполнены электронами. Например, комплексы V^{3+} лабильны даже, если в них осуществляется d^2sp^3 гибридизация, так как на d -уровне в ионе V^{3+} находится только два электрона и одна d -ячейка остается незаполненной (электроны связи находятся на гибридных d^2sp^3 -орbitах):



В то же самое время комплексы Cr (III) инертны потому, что три несвязевых $3d$ -орбиты заполнены электронами, а электроны связи располагаются на шести гибридных d^2sp^3 -орбитах.

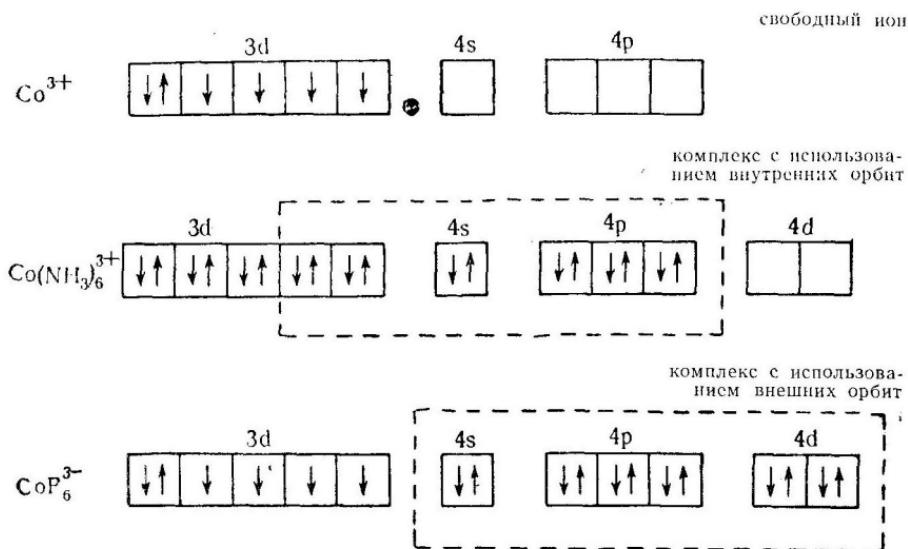


Комплекс $Fe(CN)_6^{3-}$ инертен, так как принадлежит к внутриорбитальному типу:



Разделение комплексов на лабильные и инертные показано в табл. 1, заимствованной из работы Таубе*.

Выводы из теории валентных связей часто удается сопоставить с результатами изучения магнитных свойств комплексов. Комплексообразование с аддендами с сильно выраженным донорными свойствами может привести к спариванию электронов, что изменяет магнитные свойства комплексов. Например:



Таким образом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, не содержит неспаренных электронов и диамагнетен, тогда как $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$, характеризуется наличием четырех неспаренных электронов и проявляет paramagnetism. Теория валентных связей, не имеющая расчетного аппарата, хотя и дала возможность понять ряд свойств комплексных соединений, однако она явилась недостаточной для объяснения оптических свойств комплексов, количественной характеристики прочности связи, интерпретации деталей магнитных свойств и стереохимии комплексов.

Теория кристаллического поля. В применении к комплексным соединениям теория кристаллического поля исходит из следующих предпосылок: связь центральный ион — адденд носит электростатический характер; адденды, расположенные вокруг центрального иона в вешнях правильных многогранников, представляют собой точечные заряды или диполи и создают вокруг центрального иона электростатическое поле. Причем, одни адденды отличаются от других только величиной этого поля; при рассмотрении поведения центрального иона в поле учиты-

* Таубе. Chem. Rev. 50, 69 (1952).

ваются только внешние валентные электроны. Электронные уровни центрального иона, равные по энергии в свободном ионе (вырожденные), в поле, создаваемом отрицательно заряженными аддендами, перестают быть энергетически эквивалентными. В зависимости от симметрии расположения аддендов (октаэдрическое, тетраэдрическое, плоское квадратное и т. д.), а следовательно, и от симметрии электростатического поля (так называемого кристаллического поля) меняется характер электростатического взаимодействия аддендов с d -электронами центрального иона, т. е. возникает расщепление прежде вырожденных уровней. Наиболее простая картина наблюдается в октаэдрическом комплексе, если центральный ион содержит только один d -электрон.

Рассмотрим расщепление d -уровней в ионе Ti^{3+} под действием октаэдрически симметричного кристаллического поля шести молекул H_2O (комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$). В свободном ионе Ti^{3+} пять электронных d -уровней (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) равнозначны с энергетической точки зрения. Их энергетическое состояние характеризуется пятикратно вырожденным термом D^2 . Максимум электронной плотности d_{γ} -орбит ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} -орбиты) расположен вдоль осей связи, а у d_{ϵ} -орбит (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) — в стороне от линии связи; ясно, что характер отталкивания d_{γ} - и d_{ϵ} -электронов от отрицательно заряженных концов шести аддендов диполей, расположенных на осях координат будет различен. В комплексе $Ti(OH_2)_6^{3+}$, например, равными по энергии окажутся d_{xy} , d_{xz} - и d_{yz} -орбиты, с одной стороны, и d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ — с другой. Таким образом электрон на d_{γ} -орбитах, как наиболее близких к аддендам, претерпевает большее отталкивание от них, чем на d_{ϵ} -орбитах. Поэтому энергетические уровни располагаются так, как это показано на рис. 41. Иной характер расщепления будет наблюдаться в тетраэдрическом комплексе. В этом случае наименее удаленными от аддендов, а следовательно, и наиболее сильно отталкиваемыми ими будут не d_{γ} , а d_{ϵ} -орбиты. Таким образом, положение энергетических уровней d_{ϵ} - и d_{γ} -орбит будет обратным по сравнению с октаэдрическим комплексом.

В полях более низкой симметрии, как видно из рисунка, вырождение почти полностью может сниматься. Изменение энергии уровней под влиянием внешнего поля (кристаллического) можно охарактеризовать количественно. Очевидно, чем сильнее поле шести октаэдрически расположенных аддендов, тем больше различие между d_{γ} - и d_{ϵ} -уровнями. Таким образом разность энергий расщепленных уровней одного терма (в случае d^4 -конфигурации, D^2 -терма) характеризует силу кристаллического поля; обозначается Δ или $10Dq$ и называется *параметром расщепления*. Удается рассчитать в единицах Λ относительную энергию расщепленных уровней. Количественная характеристика

расщепления при конфигурации d' в полях различной симметрии приводится в табл. 73. За начало отсчета принимается энергия нерасщепленного D^2 -терма.

Расщепление энергетических уровней d -электронов свободного центрального иона под влиянием поля аддендов в случае, когда центральный ион содержит два и больше электронов носит

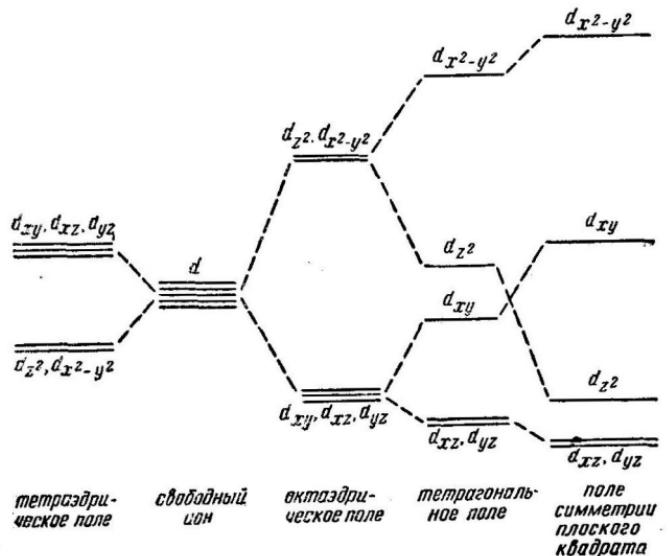


Рис. 41. Расщепление d -орбит центрального иона в слабом кристаллическом поле различной симметрии для электронных конфигураций d^4 и d^6 при условии максимального спина

Таблица 73

Энергетическая характеристика d -орбит в комплексах различной симметрии

Координатно-ионное число	Строение комплекса	Энергия различных d -орбит в единицах Dq				
		$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2	Линейное	-6,28	+10,28	-6,28	+1,14	+1,14
3	Треугольное	+5,56	-3,21	+5,46	-3,86	-3,86
4	Тетраэдрическое	-2,67	-2,26	+1,78	+1,78	+1,78
4	Квадратное	+12,98	-4,28	+2,28	-5,14	-5,14
5	Тригональная билирамида	-0,82	+7,07	-0,82	-2,72	-2,72
5	Квадратная пирамида	+9,14	+0,86	-0,86	-4,57	-4,57
6	Октаэдрическое	+6,00	+6,00	-4,00	-4,00	-4,00
7	Пентагональная билирамида	+2,82	+4,93	+2,82	-5,28	-5,28

более сложный и менее наглядный характер. Картина расщепления электронных уровней основного F^3 -терма для конфигурации d^2 (например V^{3+}) представлена на рис. 42.

При условии максимального спина расщепление d -уровней в системах, содержащих один и шесть d -электронов (например ионы Ti^{3+} и Fe^{2+}) происходит аналогичным путем. Если при отсутствии спаривания центральный ион содержит 4 или 9 электронов, то наблюдается обратная картина, т. е. расположение

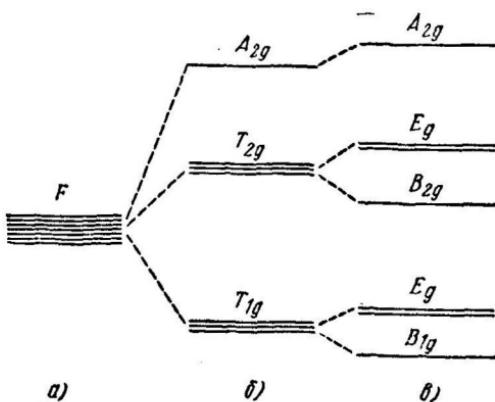


Рис. 42. Расщепление электронных уровней F терма центрального иона в слабых кристаллических полях различной симметрии (конфигурации d^2 и d^7):

а) свободный атом; б) кубическое поле; в) тетрагональное поле

электронных уровней будет «перевернутым» по сравнению с d^1 -конфигурацией. Диаграмма расщепления термов в случае конфигураций d^2 и d^7 (комpleksы с максимальным спином) и обратная ей картина для d^8 - и d^3 -комплексов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} например) представлены на рис. 42. Основное состояние d^5 - (все электроны неспарены) и d^{10} -систем является невырожденным и расщепления уровней в поле не наблюдается.

Рассмотрим, какие электронные конфигурации будут возникать при постепенном увеличении числа d -электронов в случае слабого и сильного полей в октаэдрических комплексах.

В комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ центральный ион обладает одним d -электроном, который занимает наименший t_{2g} -уровень.

Два d -электрона центрального иона как в случае сильного, так и слабого полей занимают две из трех t_{2g} -орбит. Если центральный ион содержит три d -электрона, то они расположатся по одному на трех t_{2g} -орбитах и их спины будут параллельными, как в случае сильного, так и слабого полей. При дальнейшем

увеличении числа электронов осуществляется одна из двух возможностей: если энергетическое различие между расщепленными уровнями t_{2g} и e_g , характеризуемое величиной Δ , велико (предельный случай сильного поля), то четвертый электрон займет наименее заполненную орбиту t_{2g} , т. е. произойдет спаривание электронов (низкоспиновое распределение); если же различие между расщепленными уровнями t_{2g} и e_g , характеризуемое величиной Δ , мало (предельный случай слабого кристаллического поля), то следующие электроны (четвертый, пятый) займут более высокие уровни (высокоспиновое распределение).

Таблица 74

Величины энергии стабилизации кристаллического поля в единицах Dq

Электронная конфигурация	Элементы, обладающие данной электронной конфигурацией	Октаэдрическое поле слабое сильное	Квадратное поле слабое сильное
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$	0 0	0 0
d^1	$\text{Ti}^{3+}, \text{U}^{4+}$	4 4	5,14 5,14
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	8 8	10,28 10,28
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	12 12	14,56 14,56
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	6 16 (1)*	12,28 19,70
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Os}^{3+}$	0 20 (2)	0 24,84 (2)
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$	4 24 (2)	5,14 29,12 (2)
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Rh}^{2+}$	8 18 (1)	10,28 26,84 (1)
d^8	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$	12 12	14,56 24,56 (1)
d^9	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$	6 6	12,28 12,28
d^{10}	$\text{Cu}^{+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ag}^{+}, \text{Ga}^{3+}$	0 0	0 0

* В скобках указано количество электронов, спаривающихся при переходе от высокоспинового к низкоспиновому состоянию.

В табл. 74 приведены значения энергий стабилизации (в единицах Δ), характеризующие силу кристаллического поля в октаэдрических и плоских комплексах центральных ионов, отличающихся числом d -электронов в случае сильного и слабого кристаллических полей.

Принимая, что адденды представляют собой точечные заряды, на основе квантовомеханической теории удается найти величину расщепления, в случае октаэдрического комплекса составляющую $-4Dq$ для d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбит и $+6Dq$ для $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} .

Величину расщепления можно найти, зная заряд или величину дипольного момента адденда (q или μ — соответственно), расстояние между центрами центрального иона и аддендов (r), расстояние d -электронов от ядра (a) и заряд электрона (e). Для октаэдрических комплексов это соотношение будет иметь вид

$$10Dq \approx \frac{5eq\bar{a}^4}{3r^5} \text{ или } 10Dq \approx \frac{5e\mu\bar{a}^4}{r^6}.$$

Например, для комплекса $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $r \approx 2\text{\AA}$, $\mu = 5$ дебаев, $r = 0,65 \text{\AA}$, \bar{a}^4 меньше единицы. Из формулы видно, что сила кристаллического поля, измеряемая величиной $10Dq$ (называемая *параметром расщепления*), зависит от свойств адденда и центрального атома, причем для двухвалентных ионов величина параметра расщепления меньше, чем для трехвалентных. Обычно, Δ лежит в пределах 1—4 эв.

В порядке уменьшения величины $10Dq$, иначе в порядке ослабления кристаллического поля, адденды могут быть расположены в ряд, приведенный на стр. 311. Теория кристаллического поля позволяет объяснить стереохимию комплексов и некоторые их физико-химические свойства (магнетизм, положение полос поглощения в спектрах и т. п.).

Теория молекулярных орбит. Невозможность достаточно полного описания свойств комплексов на основе теории валентных связей и теории кристаллического поля в значительной степени проистекает из-за того, что обе они исходят из абстрактного предположения о природе связи в комплексах (чисто ковалентная двухэлектронная связь типа Гайтлера — Лондона в теории валентных связей или чисто ионная связь в теории кристаллического поля). С другой стороны, в теории кристаллического поля адденды рассматривали, не принимая во внимание их электронную структуру.

Оба эти недостатка были преодолены в теории молекулярных орбит. Теория молекулярных орбит основывается на представлении, что связь в комплексе осуществляется электронами, находящимися не на атомных орбитах, локализованных только около центрального иона и данной рассматриваемой группы, а комплексообразование происходит в результате образования молекулярных орбит, каждая из которых простирается на все ядра системы.

Таким образом, в образовании каждой связи участвует каждая из молекулярных орбит, при этом предполагается, что вклад орбиты определенного адденда в его связь с центральным ионом наибольшая. Движение каждого электрона в молекуле описывается волновой функцией ψ , которую называют *молекулярной орбитой*, так как ψ^2 характеризует в этом случае вероятность нахождения электрона в молекуле, т. е. вблизи любого из

Решение уравнения Шредингера с целью нахождения ψ -функции, описывающей такую систему молекулярных орбит, затруднено. Поэтому прибегают к дополнительным упрощениям, которые в ряде случаев находят экспериментальное обоснование.

Во-первых, принимают, что связи, а следовательно, и молекулярные орбиты, образуются электронами внешних оболочек (валентные электроны).

Во-вторых, ψ -функция молекулярных орбит представляет собой линейную комбинацию волновых функций атомных орбит.

При образовании молекулярных орбит могут взаимодействовать не любые атомные орбиты, а только те, которые обладают одинаковыми свойствами симметрии.

Рассмотрим сказанное на примере октаэдрического комплекса MA_6 . В образовании связи от центрального иона будут участвовать сферически симметричные s -орбиты, три p -орбиты (p_x, p_y, p_z) с электронной плотностью максимальной вдоль осей x, y и z , что видно из рис. 35) и две d -орбиты ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} ; электронная плотность максимальна вдоль осей x, y и z). Если перечисленные орбиты будут перекрываться с σ -орбитами аддендов, представляющими собой комбинацию s - и p -орбит, проектирующуюся на направлении связи, то образуются σ -связи.

Так, d^2sp^3 -орбиты центрального атома перекрываются с линейной комбинацией σ -орбит аддендов (групповыми орбитами) с образованием σ -связей. Перекрызание d_{xy} -, d_{yz} - и d_{zx} -орбит центрального иона с орбитами аддена приводит к π -связям. В результате взаимодействия каждой пары орбит названных типов образуются две новых молекулярных орбиты, одна из которых более (связывающая орбита), а другая менее (разрывающая орбита) устойчива по сравнению с любой из исходных взаимодействующих орбит. Орбиты, электронное состояние которых не изменяется в результате образования связей по сравнению со свободным ионом называются несвязывающими. В случае октаэдрического комплекса возможно шесть связывающих и шесть разрывающих орбит. Волновые функции связывающих и разрывающих орбит могут быть представлены следующим образом *.

Связывающие σ -орбиты:

e_g -орбиты:

$$\psi_{d_{z^2}} = \alpha_1 d_{z^2} + \sqrt{\frac{1 - \alpha_1^2}{12}} (2\sigma_z + 2\tilde{\sigma}_z - \sigma_x - \tilde{\sigma}_x - \sigma_y - \tilde{\sigma}_y);$$

* Входящие в качестве множителей в правую часть формул символы $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ обозначают волновые функции соответствующих атомных орбит центрального атома.

$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = \alpha_2 d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} \sqrt{1-\alpha_2^2} (\sigma_x + \sigma_{\tilde{x}} - \sigma_y - \sigma_{\tilde{y}});$$

a_{1g} -орбита:

$$\psi_s = \alpha_3 s + \sqrt{\frac{\sqrt{1-\alpha_3^2}}{\sqrt{6}}} (\sigma_x + \sigma_{\tilde{x}} + \sigma_y + \sigma_{\tilde{y}} + \sigma_z + \sigma_{\tilde{z}});$$

t_{1u} -орбиты:

$$\psi_{p_x} = \alpha_4 p_x + \frac{\sqrt{1-\alpha_4^2}}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{\tilde{x}});$$

$$\psi_{p_y} = \alpha_5 p_y + \frac{\sqrt{1-\alpha_5^2}}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{\tilde{y}});$$

$$\psi_{p_z} = \alpha_6 p_z + \frac{\sqrt{1-\alpha_6^2}}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{\tilde{z}}).$$

Разрыхляющие σ -орбиты:

e_g -орбиты:

$$\psi_{d_{z^2}} = \sqrt{1-\alpha_1'^2} \cdot d_{z^2} - \frac{\alpha_1'}{2\sqrt{3}} (2\sigma_z + 2\sigma_{\tilde{z}} - \sigma_x - \sigma_{\tilde{x}} - \sigma_y - \sigma_{\tilde{y}});$$

$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = \sqrt{1-\alpha_2'^2} \cdot d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha_2'}{2} (\sigma_x + \sigma_{\tilde{x}} - \sigma_y - \sigma_{\tilde{y}});$$

a_{1g} -орбита:

$$\psi_s = \sqrt{1-\alpha_3'^2} \cdot s - \frac{\alpha_3'}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{\tilde{x}} + \sigma_z + \sigma_{\tilde{z}} + \sigma_y + \sigma_{\tilde{y}});$$

t_{1u} -орбиты:

$$\psi_{p_x} = \sqrt{1-\alpha_4'^2} p_x - \frac{\alpha_4'}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{\tilde{x}});$$

$$\psi_{p_y} = \sqrt{1-\alpha_5'^2} p_y - \frac{\alpha_5'}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{\tilde{y}});$$

$$\psi_{p_z} = \sqrt{1-\alpha_6'^2} p_z - \frac{\alpha_6'}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{\tilde{z}}).$$

В случае правильного октаэдрического комплекса при отсутствии π -связей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбиты являются несвязывающими и обозначаются t_{2g} . Образованные атомными $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ,

p_x -, p_y -, p_z - и s -орбитами, связывающие и соответственно разрыхляющие молекулярные орбиты обозначаются символами e_g , a_{1g} и t_{1u} .

На каждой из образовавшихся молекулярных орбит может в соответствии с принципом Паули располагаться не больше двух электронов, спины которых антипараллельны. Относительный порядок изменения энергии трех связывающих молекулярных e_g -, a_{1g} - и t_{1u} -орбит, а также двух разрыхляющих a_{1g} и t_{1u} -орбит не выяснен. Важно, что связывающие молекулярные орбиты ниже по энергии, чем несвязывающие t_{2g} , которые в свою очередь ниже по энергии, чем разрыхляющие e_g -орбиты.

Рассмотрим, как можно представить строение комплекса $Ti(H_2O)_6^{3+}$ уже разобранного нами с позиций теории кристаллического поля. Двенадцать электронов связи H_2O-Ti^{3+} находятся на шести связывающих молекулярных орbitах, а единственный d -электрон Ti^{3+} занимает t_{2g} -молекулярную орбиту. Если центральный ион содержит два или три d -электрона (например, V^{3+} , Cr^{3+}), то все они, очевидно, находятся на наименее по энергии молекулярной несвязывающей t_{2g} -орбите. Если же центральный ион содержит четыре, пять, шесть или семь d -электронов, возможна одна из следующих двух ситуаций.

Если разность энергий несвязывающей t_{2g} -орбиты и разрыхляющей e_g -орбиты велика, то четвертый, пятый и шестой электроны располагаются на t_{2g} -орбите (случай соответствующий сильному кристаллическому полю в терминологии теории кристаллического поля). Если эта разность мала, то четвертый и пятый электроны заполнят разрыхляющую e_g -орбиту, хотя присутствие электронов на ней понизит прочность комплекса (слабое поле).

Например, для образования связей шесть циано- или фторогрупп в комплексах $Fe(CN)_6^{3-}$ и FeF_6^{3-} представляют 12 электронов, располагающихся на связывающих e_g -, a_{1g} -, t_{1u} -орбитах; пять электронов иона Fe^{3+} в комплексе $Fe(CN)_6^{3-}$ находятся на несвязывающей t_{2g} -орбите. Иначе располагаются пять электронов на молекулярных орбитах в случае FeF_6^{3-} . Из них три находятся на несвязывающих t_{2g} -орбитах, а два — на разрыхляющих e_g -орбитах.

Более детальное рассмотрение теории валентных связей, теории кристаллического поля и теории молекулярных орбит выходит за рамки поставленной перед нами задачи. Подробно этот вопрос изложен в недавно вышедших монографиях Оргела, Коулсона, Берсукера и Аблова *.

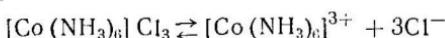
* Оргел «Введение в химию переходных металлов». Изд-во «Мир», 1964. Коулсон «Валентность». Изд-во «Мир». 1965.

И. Б. Берсукер, А. В. Аблов «Химическая связь в комплексных соединениях». Изд-во «Штиинца» АН Молд. ССР, Кишинев, 1962.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ

В растворе комплексных соединений наблюдаются сложные превращения. Комплексы-электролиты в растворе претерпевают диссоциацию на комплексный ион и внешнесферные ионы. Этот процесс протекает моментально и нацело:



Комплексные ионы, даже наиболее прочные, обладают ограниченной устойчивостью как в растворе, так и в твердом состоянии. Если комплекс обратимо разрушается в растворе

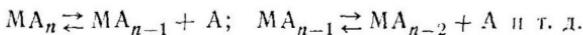


то его устойчивость можно охарактеризовать константой равновесия этого процесса

$$K = \frac{[\text{M}][\text{A}]^n}{[\text{MA}_n]},$$

которая называется общей (суммарной) константой нестабильности* комплекса.

Если диссоциация происходит по стадиям:



то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными, или ступенчатыми, константами нестабильности:

$$K_n = \frac{[\text{MA}_{n-1}][\text{A}]}{[\text{MA}_n]}; \quad K_{n-1} = \frac{[\text{MA}_{n-2}][\text{A}]}{[\text{MA}_{n-1}]},$$

следовательно, $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$.

* Кроме упомянутых типов превращений, комплексы в растворе вступают в реакции с растворителем: реакции внутрисферного замещения, амидореакции, образуют многоядерные соединения и т. п.

Величина, обратная константе нестойкости,

$$\beta_n = \frac{1}{K_n}$$

называется общей суммарной константой устойчивости. Ступенчатым константам нестойкости соответствуют ступенчатые, или промежуточные, константы устойчивости

$$\kappa = \frac{1}{K_n},$$

связанные с общей константой устойчивости соотношением

$$\beta_n = \kappa_1 \cdot \kappa_2 \cdot \kappa_3 \cdot \dots \cdot \kappa_n.$$

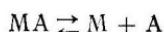
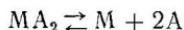
Комплексообразование в растворе характеризуется целым рядом функций, вычисляемых из опытных данных.

$$\text{Функция образования. } \bar{n} = \frac{C_a - [A]}{C_M}, \quad (1)$$

где C_a — общая концентрация присутствующего в растворе аддента; C_M — общая концентрация присутствующего в растворе металла-комплексообразователя; $[A]$ — равновесная концентрация аддента; $C_a - [A]$ — концентрация аддента, связанного в комплекс.

Если все присутствующие в растворе комплексы устойчивы, т. е. $[A] = 0$, то $\frac{C_a - [A]}{C_M}$ равно координационному числу металла-комплексообразователя.

При $C_a = [A]$ и $n = 0$ в растворе комплексы отсутствуют. Найдем связь между функцией образования, равновесной концентрацией аддента и константами устойчивости в простейшем случае соединения MA_2 :



$$\beta_1 = \frac{[MA]}{[M][A]} ; \quad \beta_2 = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2}.$$

$$C_a = C_{MA} + 2C_{MA_2} + [A]; \quad C_{MA} + C_{MA_2} + [M] = C_M;$$

$$C_a = [A] + \beta_1[A][M] + 2\beta_2[A]^2[M];$$

$$C_M = \beta_1[M][A] + \beta_2[M][A]^2 + [M];$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2}{\beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + 1}. \quad (1)$$

В общем случае:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [A] + 2\beta_2 [A]^2 + \dots + (n-1)\beta_{n-1} [A]^{n-1} + n\beta_n [A]^n}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_{n-1} [A]^{n-1} + n\beta_n [A]^n}, \quad (2)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]^i}. \quad (3)$$

Закомплексованность $\Phi = \frac{C_M}{[M]}, \quad (4)$

где C_M — общая концентрация металла; $[M]$ — равновесная концентрация не связанных в комплекс ионов металла.

При условии, что все находящиеся в растворе комплексы достаточно прочные ($[M] \rightarrow 0$), то $\Phi \rightarrow \infty$. Если комплексообразование в растворе отсутствует, то $[M] = C_M$ и $\Phi = 1$.

Рассмотрим, как связано Φ с константами устойчивости и равновесной концентрацией аддента в простейшем случае образования комплекса MA_2 :

$$\begin{aligned} C_M &= [MA_2] + [MA_1] + [M] \\ [MA_2] &= \beta_2 [M] \cdot [A]^2 \\ [MA_1] &= \beta_1 [M] \cdot [A] \\ \Phi &= \frac{C_M}{[M]} = \frac{\beta_2 [M] \cdot [A]^2 + \beta_1 [M] \cdot [A] + [M]}{[M]}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\Phi = \beta_2 [A]^2 + \beta_2 [A] + 1$$

В общем случае:

$$\Phi = 1 + \beta_1 [A] + \dots + n\beta_n [A]^n, \quad (5)$$

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]^i, \quad (6)$$

Степень образования данного комплекса. Функция, представляющая собой отношение концентрации данного комплекса к общей концентрации металла:

$$\alpha_m = \frac{[MA_m]}{C_M}. \quad (7)$$

Если в системе присутствует один прочный комплекс, то $[MA_m] = C_M$ и $\alpha_m = 1$.

Если комплекс MA_m в растворе не образуется, т. е. $[MA_m]=0$, то $\alpha_m=0$. Подставляя в уравнение (7) выражение для $[MA_m]=\beta_m[M][A]^m$ и для C_M , находим, что

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [A]^m}{1 + \beta_1 [A] + \dots + \beta_n [A]^n},$$

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [A]^m}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]^i}. \quad (8)$$

Рассмотрим, как связаны приведенные выше функции между собой. Дифференцируя выражение (6), получаем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [A]} = \sum_{i=1}^n i \beta_i [A]^{i-1}.$$

$$\text{Но } \bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i \beta_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]^i}. \quad (9)$$

Умножая (9) на $[A]$ и подставляя найденное значение в уравнение, получим

$$\bar{n} = \frac{[A] \frac{\partial \Phi}{\partial [A]}}{\Phi} = \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial [A]}}{\frac{\Phi}{[A]}} = -\frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg [A]}. \quad (10)$$

Интегрируем (10):

$$\lg \Phi = \int \bar{n} d \lg [A] + B.$$

Таким образом, если известна зависимость $\lg \Phi$ от $\lg [A]$, то можно найти \bar{n} . n равна тангенсу угла наклона касательной к кривой зависимости $\lg \Phi$ от $\lg [A]$:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [A]^m}{\Phi} \text{ или } \lg \alpha_m = \lg \beta_m + m \lg [A] - \lg \Phi,$$

$$\lg \Phi = -\lg \alpha_m + \lg \beta_m + m \lg [A],$$

$$\frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg [A]} = m - \frac{\partial \lg \alpha_m}{\partial \lg [A]},$$

$$\bar{n} = m - \frac{\partial \lg \alpha_m}{\partial \lg [A]}.$$

Для вычисления констант нестабильности проводят определение равновесной концентрации центрального иона, аддента или одного из комплексов. На основании полученного экспериментального материала вычисляют закомплексованность, функцию обра-

зования или долю данного комплекса соответственно, а затем и константы нестойкости комплексов.

Из приведенных выше формул ясно, что значения функций α , \bar{n} и Φ определяются только величинами равновесной концентрации аддента [A] и совокупностью n констант устойчивости β_i . Это положение оправдывается только в том случае, если в системе присутствуют лишь одноядерные комплексы MA_n , содержащие однотипные адденты A. Но в растворе может происходить образование многоядерных соединений. Тогда величины α , Φ и n окажутся зависящими, кроме перечисленных факторов, также и от равновесной концентрации металла [M]. Наконец, если в растворе получаются комплексы, содержащие адденты различных типов, например MA_nB_m , то величины α , Φ и n будут функциями равновесных концентраций аддендов [A], [B] и $(m+n)$ -констант устойчивости промежуточных комплексов.

Определение констант нестойкости дает возможность не только получить количественные данные относительно устойчивости соединений в растворенном состоянии, но и охарактеризовать их с термодинамической точки зрения.

На основании констант устойчивости комплексов можно вычислить следующие термодинамические функции, характеризующие комплексообразование:

изменение свободной энергии:

$$\Delta G = -2,303 RT \lg K;$$

изменение энталпии:

$$\Delta H = 2,303 RT T' \frac{\lg K' - \lg K}{T' - T}$$

(K' и K — константы нестойкости, измеренные при температурах T' и T соответственно);

изменение энтропии:

$$\Delta S = 2,303 R \lg K + \frac{\Delta H}{T};$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) T.$$

При расчете перечисленных величин ΔS , ΔH и ΔG следует иметь в виду, что, так как ошибка в вычислении $\lg K$ составляет $\pm 0,1$, этот метод оценки термодинамических констант отличается малой точностью.

Остановимся на способах нахождения функций Φ , \bar{n} и α . Физико-химические методы определения Φ , n и α могут быть классифицированы следующим образом *:

* Подробно об этой классификации см. в книге К. К. Яцмирского и В. П. Васильева «Константы нестойкости комплексных соединений». Изд-во АН СССР, М., 1959.

I. Методы, основанные на непосредственном определении равновесной концентрации аддента, центрального иона или комплекса.

Методы изучения гетерогенных равновесий:

- а) метод растворимости; б) метод распределения, основанный на изучении коэффициентов распределения металла-комплексообразователя, аддента или комплекса между двумя растворителями;
- в) метод ионного обмена (о равновесной концентрации аддента, металла-комплексообразователя и комплекса судят по изучению равновесия между раствором, содержащим аддент, центральный ион или комплекс и ионнообменной смолой).

Электрометрические методы: а) потенциометрический (равновесную концентрацию центрального иона определяют, зная потенциал между электродом и раствором, содержащим центральный ион в несвязанном состоянии и комплекс); б) полярографический (о равновесной концентрации центрального иона металла судят, снимая полярографическую кривую в присутствии и отсутствии комплексообразования).

Кинетический метод. Изучается скорость реакции с участием аддента или центрального иона, или комплекса при разных концентрациях того, другого и третьего.

Метод замораживания. Он применяется для изучения констант равновесия медленно протекающих реакций комплексообразования. Его сущность — в быстром и количественном выводе одного из участующих веществ в равновесии диссоциации комплекса из сферы реакции.

Индикаторный колориметрический метод. Равновесная концентрация реагирующих веществ может быть определена по оптической плотности раствора, содержащего окрашенное соединение, находящееся в равновесии с одним из компонентов диссоциации комплекса.

Биологический метод. Основан на изучении влияния равновесной концентрации какого-нибудь иона на функцию определенного органа живого организма.

Метод радиоактивных индикаторов. Измеряется скорость изотопного обмена катионом между аквакатионом и комплексным ионом.

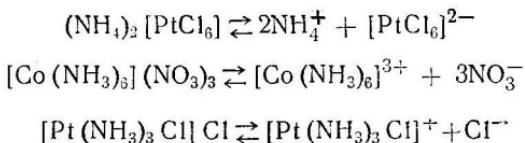
II. Методы, не позволяющие непосредственно из экспериментального материала вычислить равновесные концентрации аддента или центрального иона и основанные на том, что многие свойства комплексных соединений существенно отличаются от суммы свойств исходных растворов реагирующих веществ. О наличии комплексообразования судят по отклонению измеряемой величины от аддитивности. По характеру отклонения судят о константах нестойкости (свойства зависят от количества и состава присутствующих частиц). Сюда относятся спектрофотометриче-

ский метод, метод электропроводности, криоскопический и эбулиоскопический и калориметрический.

Некоторые из них подробно рассматриваются в соответствующих разделах книги.

§ 2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Влияние различных факторов на величину молекулярной электропроводности комплексов. Зависимость молекулярной электропроводности от состава внешней сферы и размера ионов, образующих комплексное соединение. Величина электропроводности растворов комплексных соединений определяется их устойчивостью к воздействию растворителя. В первую очередь в растворе диссоциируют наиболее ионогенно связанные группы, например ионы, находящиеся во внешней сфере комплексного соединения:



Как правило, комплексные соединения, содержащие во внешней сфере ионы того или иного знака, оказываются сильными электролитами и их растворы подчиняются тем же законам, что и растворы простых солей. Число ионов, на которые распадается в растворе данное соединение, связано с количеством координированных центральным ионом кислотных групп, величиной их зарядов, зарядом центрального иона и проявляемого центральным ионом координационного числа*. Количество ионов, на которое диссоциирует комплексное соединение, легко подсчитать, если знать состав его внешней сферы.

Диссоциация комплексного соединения электролита на комплексный и внешнесферные ионы происходит полностью и протекает практически моментально (равновесие ионного типа).

Особый случай представляют собой соединения типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, в которых заряд центрального иона целиком нейтрализуется во внутренней сфере. Эти соединения не диссоциируют по приведенной выше схеме, молекулярная электропроводность μ многих из них близка к нулю. В тех случаях, когда μ принимает достаточно большое значение, то это зависит от влияния других факторов, например трансвлияния (см. стр. 273, 274).

* Имеются в виду прочные ковалентные комплексы, обладающие устойчивой внутренней сферой.

Таблица 75

Молекулярная электропроводность (μ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) растворов комплексных соединений при различных разбавлениях (V , л/моль)

Формулы комплексов	μ при V равном					
	125	250	500	1000	2000	4000
Пятиионные электролиты						
$\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$	—	477	520	558	—	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$	—	433	458	528	—	—
Четырехионные электролиты						
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	343	378	401	426	442	—
$[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_3$	330	354	381	393	410	—
AlCl_3	342	371	393	413	—	—
Трехионные электролиты						
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$	—	—	—	228,9	240,6	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] (\text{NO}_3)_2$	—	—	222	233,8	243,7	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 (\text{OH})_2] \text{Cl}_2$	204,9	218,8	225,6	196,5	—	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 (\text{OH})_2] \text{SO}_4$	134,4	162,4	181,6	196,5	—	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 (\text{OH})_2] \text{Br}_2$	204,7	217,4	226,5	235,5	—	—
$\text{K}_2 [\text{PtBr}_6]$	226	240	268	286	—	—
$\text{K}_2 [\text{PtCl}_6]$	238	245	251	251	—	—
$(\text{NH}_4)_2 [\text{PtCl}_6]$	240	248	254	258	—	—
Двухионные электролиты						
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}] \text{Cl}$	—	101	107,5	115,8	—	—
$\text{K} [\text{PtNH}_3 \text{Cl}_3]$	96,6	101,3	103,3	106,8	111,2	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \text{Py} (\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$	—	—	—	91,7	102,1	114
Электролиты, не диссоциирующие на ионы						
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 (\text{NO}_2)_3]$	—	—	—	9,36	—	—
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{Br}_2 \text{Pt}$	—	—	—	5,36	—	—
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{BrCl} \text{Pt}$	—	—	—	2,61	—	—
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{Cl}_2 \text{Pt}$	—	—	—	—	16,5	22,7
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{ClOHPt}$	—	—	—	1,35	3,37	3,75
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2 \text{BrOH} \text{Pt}$	—	—	—	0,95	3,42	3,79

Электропроводность разбавленных растворов солей электролитов зависит от подвижности составляющих их ионов. Величина подвижности всех крупных комплексных ионов и таких однозарядных ионов, как K^+ , NO_3^- , Cl^- , обычно присутствующих во внешней сфере, приблизительно одинакова. Поэтому можно установить некоторые пределы, в которых меняется молекулярная электропроводность разбавленных растворов соединений, диссоциирующих на 2, 3, 4 и т. д. ионов (при условии равенства их концентраций).

Вернер и Миолати показали, что молекулярная электропроводность $0,001\text{ M}$ раствора комплексного соединения, содержащего во внешней сфере одновалентные ионы и диссоциирующего на два иона, составляет около $100\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$, на три иона — $230—260\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$, на четыре иона — $\approx 400\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$, на пять ионов — $\approx 500\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$ (табл. 75 и рис. 43).

Как видно из таблицы, в общем случае величина молекулярной электропроводности электролитов определенного типа, диссоциирующих на некоторое число ионов, мало зависит от состава комплексного иона, его строения, от природы внешнесферного однозарядного иона (табл. 76).

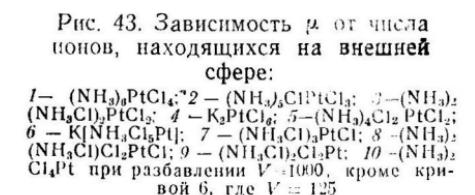


Рис. 43. Зависимость μ от числа ионов, находящихся на внешней сфере:

1 — $(NH_3)_6PtCl_4$; 2 — $(NH_3)_5ClPtCl_3$; 3 — $(NH_3)_2(NH_3Cl)_2PtCl_2$; 4 — K_2PtCl_6 ; 5 — $(NH_3)_2Cl_2PtCl_2$; 6 — $K(NH_3)_2Cl_2PtI$; 7 — $(NH_3Cl)_3PtCl$; 8 — $(NH_3)_2(NH_3Cl)Cl_2PtCl$; 9 — $(NH_3Cl)_2Cl_2Pt$; 10 — $(NH_3)_2Cl_4Pt$ при разбавлении $V=1000$, кроме кривой 6, где $V=125$.

Известны отклонения от этой эмпирически установленной закономерности, причины которых заключаются в следующем.

В табл. 75 приведены величины μ для сульфата $[Pt(NH_3)_4(OH)]SO_4$. Формально это соединение диссоциирует на два иона, но электропроводность его растворов особенно при высоких разбавлениях ($V=1000$ и выше) приближается по величине к значению μ , характерному для тройных электролитов. Так проявляется влияние величины заряда комплексного и внешнесферных ионов на молекулярную электропроводность раствора комп-

Таблица 76

Влияние на величину молекулярной электропроводности (μ) растворов комплексных соединений, их строения и природы внешнесферных групп

Формула комплекса	$\mu, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при $V, \text{л/моль}$, равном				
	250	500	1000	2000	4000
$(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_2$	245	255	262	268	275
$(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$	—	—	247	249	253
$(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	237	248	258	269	281
$(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	—	—	237	239	251

лексного соединения данного типа. Другой тип отклонений связан с размерами ионов, образующих комплексные соединения, например если соединение построено из громоздких ионов с низкой подвижностью. В этом случае значение молекулярной электропроводности раствора оказывается более низким, чем то, которое следует из формулы данного соединения.

Комплексные соединения, содержащие на внешней сфере ионы водорода, отличающиеся малым размером, в растворе показывают аномально высокие значения μ (табл. 77). Это объясняется высокой подвижностью иона водорода.

Таблица 77

Молекулярная электропроводность ($\eta, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) растворов соединений, содержащих во внешней сфере ионы водорода при разных разбавлениях $V, \text{л/моль}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{HSO}_4$		NaHPtCl_6		$\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{OH}$	
V	μ	V	μ	V	μ
100	333	200	497	64	302,0
200	366	500	511	128	329,0
400	398	1000	517	256	359,3
800	419			512	392,6
1600	437			1024	430,5
3200	444				
6400	430				

Зависимость от величины и знака заряда комплекса. Этот тип отклонений связан со взаимодействием растворенного комплексного соединения с растворителем. Часто величина μ не остается постоянной, а изменяется во времени (см. рис. 41). Соединения Pt (IV) гекса-, пента- и тетраминового типов характеризуются практически не изменяющимися во времени

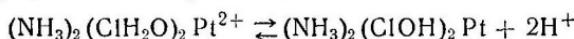
значениями μ . Соединения Pt (IV) триаминового типа, диссоциирующие на два иона в растворе, показывают некоторое увеличение μ во времени. Еще больше меняется величина μ во времени в растворах соединений типа неэлектролитов и значительно увеличивается в растворах соединений анионного типа. Аналогичные соотношения характерны для большинства комплексных соединений VIII группы.

Такой ход изменения электропроводности растворов комплексных соединений в зависимости от величины и знака заряда комплексного иона объясняется причинами электростатического характера и обусловлен медленно протекающими процессами, к которым относятся:

1. Замещение внутрисферных групп молекулами растворителя:



2. Диссоциация многоатомных координированных групп. Это переход аминогрупп в амидоформу, образование гидроксогруппы из внутрисферной молекулы H_2O и т. п.



Способность к отщеплению протонов была доказана для целого ряда аддендов: En , CH_3NH_2 , NH_2-NH_2 и т. п., и для ряда элементов-комплексообразователей (Pt (II), Pt (IV), Co (III) и т. п.).

Превращения, протекающие во внутренней сфере комплексного соединения, обусловливаются степенью ионогенности связи центральный ион — адденд и зависит от целого ряда факторов. Чем более ионогенной оказывается эта связь, тем легче происходит замещение внутрисферной группы молекулой растворителя и тем выше величина μ .

Зависимость электропроводности растворов комплексных соединений от природы центрального иона. Комплексные соединения, образованные различными металлами-комплексообразователями, существенно отличаются по своей устойчивости к действию растворителей, причем эта устойчивость зависит от природы аддендов и комплексообразующего элемента. Заметить определенные закономерности в изменении устойчивости в зависимости от действия каждого из этих факторов трудно, а подчас и совершенно невозможно. В общем тенденция к комплексообразованию в соединениях определенного типа увеличивается параллельно с увеличением степени ковалентности связи центральный ион — адденд.

При характеристике прочности комплексных соединений надо прежде всего учитывать, что одни металлы-комплексообразователи дают более устойчивые комплексы с одним типом аддендов, тогда как другие — с совершенно иными; одни элементы-комп-

лексообразователи образуют сравнительно прочные комплексы со фтором, другие — с кислородсодержащими заместителями (H_2O , OH^- , NO_3^- , спирты), трети — с NH_3 и аминами. Таким образом, прочность комплексных соединений данного металла меняется при переходе от аддендов одного типа к аддендам другого рода.

В общем наиболее устойчивые комплексные соединения образуют металлы VIII группы и элементы побочных подгрупп I и VII групп, т. е. самыми прочными оказываются комплексы элементов середины больших периодов. Прочность комплексных соединений, образуемых элементами одной и той же группы, изменяется по мере увеличения порядкового номера элемента — она уменьшается у соединений, образованных элементами главной подгруппы I группы, и увеличивается у соединений элементов главных подгрупп VII, VI, V, IV групп. Аналогичную закономерность можно установить для элементов побочных групп.

Эти выводы носят общий характер и в некоторых случаях имеют место обратные соотношения. Среди элементов VIII группы самые прочные комплексы образуют Pt (II) и Pt (IV). Соединения Pt (IV) более устойчивы, чем комплексы Pd (IV), а соединения Ni (IV) вообще неизвестны. Что касается соединений двухвалентных элементов, то прочность понижается при переходе от Pt (II) к Pd (II) и Ni (II). Подобным образом меняется прочность комплексных соединений для остальных элементов VIII группы при переходе в группе снизу вверх и в периоде справа налево. При этом необходимо помнить, что сравнимыми оказываются соединения, в которых центральный ион обладает одинаковой валентностью.

В табл. 78. приводятся данные по измерению молекулярной электропроводности растворов комплексных соединений, образо-

Таблица 78

Зависимость электропроводных η растворов комплексных соединений от природы центрального иона

Формула комплекса	$\rho, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при $V \text{ л/моль}$, равном		
	500	1000	2000
K_2PdCl_4	269	327	337
K_2PtCl_4	260	267,6	279,3
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	263*	271	—
	265**	271	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	270	280	—

* При $t=0$.
** При $t=25$ $^{\circ}\text{C}$.

ванных различными элементами. Из таблицы и рис. 44 видно, что прочность соединений типа неэлектролитов и соединений, содержащих комплексный анион, у платины больше, чем прочность аналогичных комплексных соединений палладия.

Электропроводность соединений растворов Pt(II) и Pd(II) катионного типа практически одинакова (разница обусловлена различием в величинах подвижности ионов) и почти не изменяется во времени.

Зависимость электропроводности растворов-комплексов от природы аддендов. Эта зависимость носит довольно сложный характер. При оценке молекулярной электропроводности комплексов прежде всего необходимо исходить из природы связи центральный ион — адденд. Обычно чем выше ионный характер связи внутрисферного заместителя с центральным ионом, тем больше величина молекулярной электропроводности однотипных комплексов (рис. 45, 46).

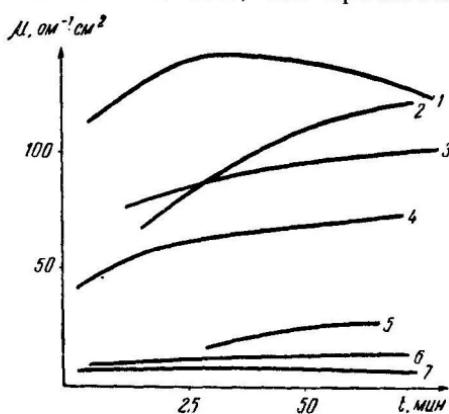


Рис. 44. Влияние природы центрального иона и изомерии на молекулярную электропроводность комплексов:
1— $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pd}$; 2— $(\alpha-\text{PicCl})_2\text{Pd}$; 3— $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pd}$
4— $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$; 5— $(\alpha-\text{PicCl})_2\text{Pt}$; 6— $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$
7— $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$

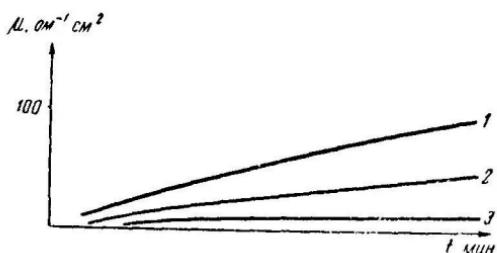


Рис. 45. Влияние природы координированых групп на величину молекулярной электропроводности комплексов:

1— $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$; 2— $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrCl}\text{Pt}$;

3— $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrOH}\text{Pt}$

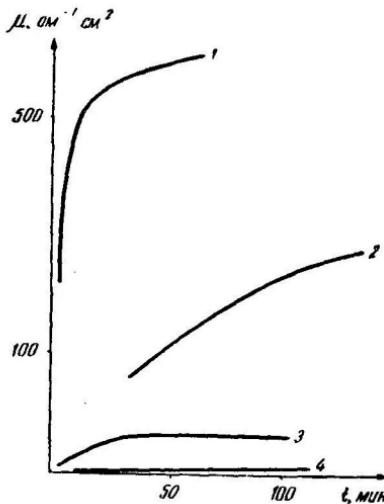


Рис. 46. Влияние природы внутрисферных заместителей на молекулярную электропроводность комплексов:

1— $(\text{NH}_3)_2(\text{ClNO}_2)_2\text{Pt}$; 2— $(\text{NH}_3)_2(\text{BrCl})_2\text{Pt}$;
3— $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$; 4— $(\text{NH}_3)_2(\text{ClOH})_2\text{Pt}$

Поскольку высокое трансвлияние аддендов приводит к повышению ионности связей *транс*-заместителей, присутствие в комплексе сильнотрансактивных аддендов способствует увеличению электропроводности однотипных комплексов.

Для многочисленных производных Pt (II) было установлено, что соединениям, содержащим заместители с повышенным трансвлиянием, соответствуют более высокие начальные значения μ . Чем сильнее трансвлияние аддена, тем в большей степени увеличивается ионность связи металл — адденд, тем выше начальное значение μ и тем значительнее изменяется μ с разбавлением раствора. Вследствие этого обстоятельства часто бромосодержащим аминокомплексам отвечают более высокие величины μ при данном V и t , чем соответствующим хлоросоединениям (табл. 79).

Таблица 79

Зависимость молекулярной электропроводности (μ) растворов комплексных соединений от величины трансвлияния внутрисферных заместителей

Формула комплекса	$\mu, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при $V, \text{ л/моль}$ равном			
	1000	2000	4000	8000
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	0,88	5,36		
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	4,76	5,62	7,27	8,03
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrClPt}$	3,04	3,64	4,63	5,28
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{I}_2\text{Pt}$	—	16,5	22,7	36,6
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClOHPt}$	1,35	3,37	3,75	

Из табл. 79 и рис. 45 видно, что молекулярная электропроводность $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$ больше соответствующего значения μ для $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrClPt}$, т. е. бромогруппа, находящаяся на дубромкоординате, обладает большей подвижностью, чем хлорогруппа, находящаяся в *транс*-положении к бромогруппе.

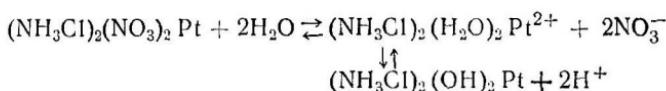
Хотя трансвлияние внутрисферных заместителей проявляется в увеличении лабильности *транс*-заместителя или, другими словами, в увеличении степени ионогенности связи Pt—X на координате X—Pt—Y, где Y сильнотрансвлияющий адденд, тем не менее связь X—Pt в ряде случаев может носить настолько выраженный ионный характер, что увеличение степени ионности за счет высокого трансвлияния аддена Y заметно не оказывается на величине подвижности заместителя X. Это имеет место, например, в случае нитратосоединений Pt (IV). По-видимому, следствием этого же обстоятельства оказывается более высокая электропроводность растворов бромосоединений по сравнению с хлоросоединениями. Ковалентность связей Pt (II)— NO_2 и Pt (IV)— NO_2 больше, чем связей Pt—Cl или Pt—Br и Pt—I, а

трансвлияние NO_2 ниже, чем у галогенов. Поэтому, как правило, *цикло*-динитросоединения (например, $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$) характеризуются более низкими величинами μ , чем хлоросоединения (например, $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$). Степень ионности связей $\text{Pt}-\text{ONO}_2$, $\text{Pt}-\text{O}-\text{SO}_3$ и $\text{Pt}-\text{O}-\text{ClO}_3$ достаточно велика. Поэтому комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере NO_3^- , SO_4^- или ClO_4^- -группы, показывают значения μ более высокие, чем это следовало бы из их формул. Так, изомеры $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ формально относятся к соединениям типа неэлектролитов, но значения молекулярной электропроводности этих соединений соответствуют μ электролитов, диссоциирующих на три иона (если учесть подвижность ионов водорода), т. е. процесс гидратации этих соединений.

Таблица 80

Зависимость молекулярной электропроводности (μ) растворов комплексных соединений от лабильности внутрисферных заместителей

Комплекс	$\mu, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при $V, \text{ л/моль}$ равном			
	1000	2000	4000	8000
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	4,76	5,62	7,27	8,03
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrCl}\text{Pt}$	3,04	3,64	4,63	5,28
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrOH}\text{Pt}$	0,95	3,42	3,79	



протекает легко (см. рис. 45, 46 и табл. 80).

Зависимость молекулярной электропроводности от строения комплексов. Различия в трансвлиянии аддендов приводят к тому, что молекулярная электропроводность часто зависит от строения геометрических изомеров. Особенно это относится к комплексам, не содержащим внешнесферных ионов.

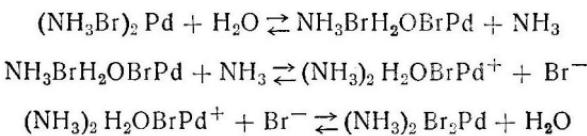
Так, для соединений типа $A_2X_2\text{Pt}$, где $A = \text{NH}_3$, Py , NH_2CH_3 и т. п., а $X = \text{Cl}$, Br , NO_2 , оказывается характерным следующее. Величина молекулярной электропроводности *транс*-изомеров почти не зависит от времени и значительно выше начального значения молекулярной электропроводности *цикло*-изомеров, тогда как величина μ *цикло*-изомера в первый момент невелика и соответствует значению μ , принятому для неэлектролитов. Постепенно μ растворов *цикло*-диамминов возрастает вследствие миграции одного из заместителей во внешнюю сферу под действием молекул растворителя (см. рис. 44). Совершенно аналогичным путем изме-

няется молекулярная электропроводность соединений палладия типа $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$. Как видно из данных рис. 42, соединения палладия скорее и полнее подвергаются гидратации. Вследствие сравнительно высокой подвижности кислотных групп *транс*-диаминосоединения Pt (II) часто ведут себя в растворе как слабые электролиты и молекулярная электропроводность их растворов изменяется согласно закону Оствальда:

$$K = C_0 \frac{\mu^2}{\mu_0(\mu_0 - \mu)} \quad (\text{для бинарных электролитов}) \text{ или}$$

$$K = C_0 \frac{4\mu^3}{\mu_0^2(\mu_0 - \mu)} \quad (\text{для тройных электролитов}).$$

В растворе комплексные соединения подвергаются изомеризации, причем этот процесс часто протекает не моментально, а во времени. Различия в молекулярной электропроводности *цикло* и *транс*-изомеров могут служить в этом случае причиной изменения μ во времени. Например, $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pd}$ в растворе переходит в *транс*-изомер:



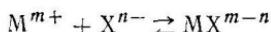
В растворе $(\text{NH}_3\text{Br})_2\text{Pd}$ молекулярная электропроводность сначала увеличивается, затем, достигнув максимального значения, начинает падать, приближаясь к величине μ , характерной для *транс*-формы.

Зависимость μ от координационной емкости аддендов. Известно, что комплексы, содержащие адденды с координационной емкостью 2 и выше, как правило, являются более прочными, чем аналогичные соединения, но не содержащие циклических группировок. Поэтому μ растворов таких соединений принимает более низкое значение, чем μ растворов соединений, содержащих адденды с координационной емкостью равной единице. Молекулярная электропроводность растворов соединений, в состав которых входят полидентатные адденды, как правило, меняется во времени меньше, чем μ комплексных соединений, не содержащих циклических группировок.

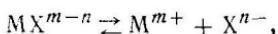
Применение изучения молекулярной электропроводности растворов комплексных соединений. Определение констант нестойкости на основе измерения μ .

Электропроводность растворов комплексных соединений связана непосредственно с их распадом на компоненты. Поэтому на основании измерения электропроводности растворов чистых солей и их смеси можно сделать вывод о возможности образования

этими солями комплексных соединений и даже прочности получающегося по уравнению



соединения. Устойчивость комплексов, диссоциирующих по схеме



характеризуется константой нестабильности

$$K = \frac{[M^{m+}][X^{n-}]}{[MX^{m-n}]},$$

Величину константы нестабильности можно вычислить из уравнения

$$K = \frac{(C_M^0 - C_{MX})(C_X^0 - C_{MX})}{C_{MX}},$$

где C_M^0 и C_X^0 — начальные концентрации ионов M^{m+} и X^{n-} ;
 C_{MX} — концентрация комплекса MX^{m-n} в г-ионах/л.

Из уравнения

$$1000(x_0 - x) = C_{MX}n\lambda_M + C_{MX}m\lambda_X - C_{MX}\lambda_{MX}$$

находят C_{MX} , где x_0 — удельная электропроводность (при отсутствии комплексообразования), вычисляется из данных по измерению электропроводности чистых солей XY_n и MZ_m , а x — удельная электропроводность, найденная экспериментально; λ_X , λ_M и λ_{MX} — эквивалентные электропроводности, обусловленные электропроводностью ионов X^{n-} , M^{m+} и MX^{m-n} соответственно; n и m — заряды ионов X и M . Ионные электропроводности при различной концентрации электролита вычисляют по уравнению

$$\lambda_M = \lambda_X^0 - BI^{\frac{1}{2}},$$

где λ_X^0 — ионная электропроводность при бесконечном разбавлении; I — ионная сила раствора; B — величина, зависящая от электропроводности чистых солей.

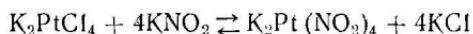
Ионную электропроводность комплекса MX^{m-n} находят из уравнений: $\lambda_{MX} = \frac{n-m}{n} \lambda_X$ (для комплексных анионов) и

$$\lambda_{MX} = \frac{m-n}{m} \lambda_M \text{ (для комплексов катионного типа).}$$

Возможность применения метода электропроводности для нахождения констант нестабильности двух или нескольких комплексов, одновременно присутствующих в растворе, до сих пор не изучена.

В некоторых, наиболее простых случаях электропроводность растворов может служить для определения состава и константы

нестойкости комплекса по методу непрерывных вариаций (метод Жоба и Остромысленского). Применение этого метода ограничено. Электропроводность растворов электролита определяется всеми находящимися в растворе ионами. Наиболее легко регистрируемые изменения электропроводности происходят в процессе образования прочных соединений типа неэлектролитов. Если в результате реакции получается такое же количество ионов, какое содержится в исходных веществах, то молекулярная электропроводность растворов таких веществ зависит только от изменения подвижностей ионов. Так обстоит дело, например, в случае реакции типа



Так как изменение молекулярной электропроводности вследствие различий в величинах подвижностей исходных и вновь образующихся ионов часто оказывается очень небольшим, перекрывающимся действием других факторов (изменение pH раствора и т. п.), метод электропроводности обычно применяется для получения надежных данных о составе

и устойчивости комплексных неэлектролитов относительно прочных в водном растворе. Если исходные компоненты относятся к классу сильных электролитов, то можно считать, что электропроводность смеси этих веществ M и X равна сумме их молекулярных электропроводностей (в случае отсутствия взаимодействия между ними). Если ионы M и X соединяются, давая комплексное соединение MX_n типа неэлектролита, то электропроводность смеси веществ M и X будет меньше, чем значение μ , вычисленное в предположении, что с изменением состава раствора μ изменяется по закону аддитивности. Таким образом, соответствующая кривая зависимости μ от состава раствора 2 будет лежать ниже кривой, вычисленной по сумме значений μ для чистых M и X (рис. 47) (следует указать, что сумма молей M и X в растворе остается постоянной, т. е. основное условие метода непрерывных вариаций выполняется).

Отклонение кривой 2 от теоретической кривой 1 будет максимальным в том случае, когда все присутствующее в растворе количество веществ M и X будет связано в комплекс MX_n , т. е. тогда, когда молярное содержание M и X в растворе соответствует соотношению M и X в веществе MX_n . Поэтому кривая, представляющая отклонение кривой 2 от кривой 1 в зависимости от состава раствора, будет иметь максимум в точке, соответствую-

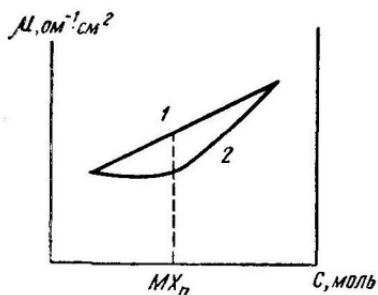


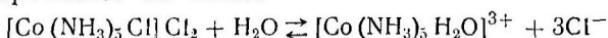
Рис. 47. Зависимость μ от состава раствора:

1 — при отсутствии комплексообразования; 2 — при условии образования соединения MX_n

щей составу соединения. Но если или степень диссоциации исходных компонентов, или образующегося соединения меняется при разбавлении раствора, то кривая, вычисленная при условии аддитивности электропроводности, не будет совпадать с экспериментально полученной кривой. В этом случае метод измерения молекулярной электропроводности оказывается неприменимым для суждения об образовании комплексного соединения.

Применение измерения электропроводности для изучения кинетики превращений комплексов в растворе. Метод измерения электропроводности может быть использован для изучения кинетики гидратации отдельных комплексных соединений. На основании данных, полученных с применением метода электропроводности, можно рассчитать константы скорости гидратации отдельных соединений.

Разберем в качестве примера процесс гидратации хлоропентамминкобальтихлорида $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Гидратация этого соединения протекает по схеме



Скорость изменения электропроводности раствора пропорциональна скорости гидратации комплексного соединения. Поэтому константа скорости этой реакции выражается следующим образом:

$$K = -\frac{1}{2,3t} \lg \frac{\mu_\infty - \mu_0}{\mu_t - \mu_0},$$

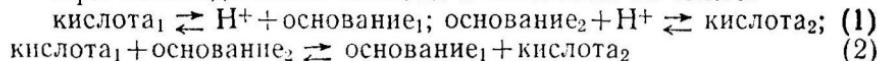
где μ_t — молекулярная электропроводность раствора в момент времени t ; μ_0 — молекулярная электропроводность раствора в начале опыта; μ_∞ — молекулярная электропроводность при бесконечном разбавлении; находят экстраполяцией или из изучения электропроводности $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$.

§ 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопрос о природе кислотно-основного взаимодействия был выдвинут очень давно, однако до сих пор нет единого общепризнанного мнения относительно того, с каких позиций подходить к его решению.

Наиболее широко распространенной в настоящее время является *протолитическая теория*, основные положения которой были выдвинуты Бренстедом. Согласно этой теории кислоты — это вещества, способные отщеплять протон (доноры протона), а основания — вещества, присоединяющие протон (акцепторы протона).

При взаимодействии кислоты и основания по схеме:



образуется основание и кислота, сопряженные с исходными кислотой и основанием, причем сильной кислоте соответствует слабое основание, а слабой кислоте — сильное основание. Положение равновесия реакций (1) и (2) определяется кислотностью (соответственно основностью) вступающих в реакцию веществ, основностью (соответственно кислотностью) и диэлектрической постоянной растворителя и ионной силой раствора. Так как кислотно-основные свойства могут быть присущи как молекулам, так и ионам, то образование соли не является характерным признаком реакции нейтрализации. Соли образуются только при взаимодействии электронейтральных кислоты и основания. В зависимости от условий одно и то же вещество может проявлять свойства как кислоты, так и основания.

Льюисом была выдвинута *электронная теория обобщенных кислот и оснований*, согласно которой кислота — это акцептор пары электронов, а основание — донор электронной пары.

Усанович считает, что кислота — это вещество, способное отдавать электроположительные частицы и присоединять электроотрицательные, а основания — вещества, способные отдавать электроотрицательные частицы и присоединять электроположительные. Таким образом, стирается разница между окислительно-восстановительными и кислотно-основными процессами.

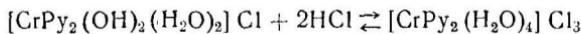
И Льюис и Усанович правильно указывают на аналогию в поведении протонсодержащих и апротонных соединений в протонных и апротонных растворителях, но использование, например, определения Льюиса осложняется тем, что, с одной стороны, строение целого ряда веществ «нельзя выразить одной электронной формулой», а с другой стороны, «строение многих комплексов вообще не известно». Кроме того, вследствие излишней обобщенности теряется специфика, присущая кислотно-основному взаимодействию (например, по сравнению с окислительно-восстановительным), тогда как теория Бренстеда позволила обобщить огромный фактический материал и «является стройным физико-химическим учением о кислотности — основности, наиболее приемлемым на современном этапе развития химии»*.

В связи с этим кислотно-основные свойства комплексных соединений рассматриваются с точки зрения протолитической теории Бренстеда с учетом положения Вернера о прочности связи $M-OH$ (где M — тяжелый металлокомплексообразователь).

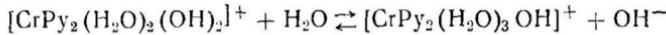
Одно из первых указаний на взаимную превращаемость аква- и гидроксогрупп комплексных координационных соединений имеется у Пфейфера, установившего, что при действии щелочных агентов (аммиака или раствора щелочи) из раствора дипиридинитетрааквахромихлорида $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3$ выделяется осадок

* Бейла Р. Химия координационных соединений. Изд-во И. Д. 1956 г.

$[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, образующий при растворении в соляной кислоте исходное аквасоединение:



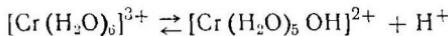
Раствор выделенного соединения обладает щелочной реакцией



а аквасоль сообщает раствору кислую реакцию



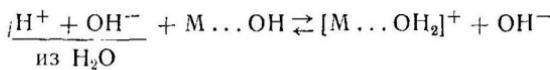
Аналогичным образом, в растворе гексааквахромихлорида существует равновесие



Пфейфер пришел к выводу, что причиной кислой реакции растворов аквасолей служит диссоциация внутрисферной воды с образованием гидроксосоединения.

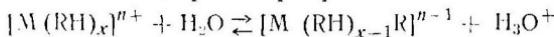
В дальнейшем удалось показать, что способность к отщеплению протона присуща целому ряду комплексов различных элементов с водородсодержащими молекулами или ионами во внутренней сфере.

Вернер высказал предположение, что кислотно-основные свойства гидроксосоединений обусловлены не диссоциацией связи $\text{M}-\text{OH}$, а присоединением иона водорода воды к внутрисферному гидроксилу:

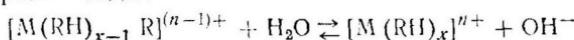


Это представление, справедливое для гидроксосоединений тяжелых металлов, было совершенно произвольно обобщено Вернером и распространено на гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов, хотя между гидроксосоединениями металлов восьмой группы и гидроокисями MOH и M(OH)_2 (где M — щелочной или щелочноземельный металл) существует принципиальная разница. В силу этого, а также некоторых других обстоятельств положения Вернера об ангидрокислотах, аквакислотах, ангидро- и акваоснованиях вскоре было оставлено.

Таким образом, с точки зрения теории Бренстеда с учетом упомянутого положения Вернера, кислая реакция раствора, вызванная потерей сольватированным ионом протона, проявляется в результате наличия в растворе равновесия:



тогда как щелочная реакция обусловливается присоединением иона водорода воды:



где RH — NH₃, CH₃NH₂, H₂O, En, C₂O₄H⁻ и т. д. Таким образом, проявление кислых или основных свойств характерно для целого ряда аминосоединений, биоксалато-, бисульфито-, бисульфатосоединений и т. п.* и не есть специфическая черта, присущая только комплексам, содержащим координированные аква- или аминогруппы.

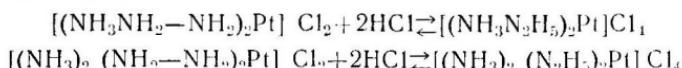
Установлено, что кислотно-основные свойства комплексных соединений определяются следующими факторами:

- 1) размером и зарядом центрального иона и связанными с ними поляризационными свойствами;
- 2) размером и зарядом образующегося комплексного катиона или аниона;
- 3) устойчивостью комплекса;
- 4) статистическим фактором;
- 5) строением комплексного соединения и характером трансвлияния координированных групп;
- 6) степенью диссоциации комплексно связанных аддендов.

Влияние некоторых из них на кислотно-основные свойства комплексных соединений было отмечено еще Вернером.

Вопрос о взаимосвязи между кислотно-основными свойствами комплексного соединения и зарядом его центрального иона впервые был затронут в работе Косселя, полагавшего, что диссоциация внутрисферной воды с выделением иона водорода вызвана электростатическим взаимодействием центрального атома с ионом водорода воды. Чем выше заряд центрального иона, тем сильнее проявляется электростатическое отталкивание протона от одноименно заряженного центрального иона и тем более сильно выраженные кислотные свойства должны быть присущи данному соединению. С этой точки зрения можно объяснить, почему соединение трехвалентного кобальта [Co(NH₃)₆]X₃ сообщает раствору нейтральную реакцию, тогда как комплекс четырехвалентной платины [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃ обладает кислотными свойствами.

* Кислотный характер координированного аммиака, метиламина, этиламина и т. п. — вполне закономерное явление. В водном растворе щелочные свойства указанных веществ обусловливаются равновесием NH₃ + H₂O ⇌ NH₄⁺ + OH⁻, т. е. в растворе происходит присоединение к аммиаку протона, причем координационное число азота становится равным четырем. Одновременно освобождается эквивалентное количество гидроксоионов. В комплексных амиакатах координационное число азота насыщается за счет координирования аммиака тяжелым металлом и наиболее существенны свойства аммиака как водородного соединения. Интересно, что если в молекуле координированного амина координационное число азота не насыщено, то оно может быть пополнено за счет присоединения кислоты. В этом случае проявляются свойства аммиака как основания. Л. А. Чугаевым и М. С. Григорьевой были выделены соединения с гидразином, взаимодействующие с кислотами с образованием «аммонийных» солей:



Картледж указывал, что кислотно-основные свойства можно описать ионным потенциалом $\theta = \frac{z}{r}$, где z — состояние окисления иона, а r — его радиус. При этом оказывается, что если $\sqrt{\frac{z}{r}} < 2,2$, то ионы характеризуются выраженным основными свойствами, если $\sqrt{\frac{z}{r}} > 3,2$, то — кислотными. Интервалу $2,2 < \sqrt{\frac{z}{r}} < 3,2$ соответствует амфотерное состояние окисла.

Возможно, с этой точки зрения станет понятным, почему для комплексных аминов четырехвалентной платины характерна способность давать амидосоединения, тогда как у соединений двухвалентной платины амидореакция проявляется в значительно меньшей степени. Сравнивая поляризационные свойства Co^{3+} и Al^{3+} , по-видимому, можно выяснить причины, почему $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ обладает менее выраженным кислотными свойствами, чем $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Учитывая, что поляризующее действие увеличивается с ростом заряда и уменьшением размера иона, можно объяснить, почему, например, окислы щелочных и щелочноземельных металлов образуют при действии воды основания, а окислы элементов концов периодов с небольшим радиусом иона и большим зарядом в растворе дают кислую реакцию. К сожалению, приходится констатировать, что к расчетам кислотно-основных свойств на основе электростатической модели следует относиться с большой осторожностью, так как часто они не учитывают всего многообразия действующих факторов, и поэтому не оправдываются. Например, аналогичные расчеты, проведенные для $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, показывают, что в ряду аквакомплексов кислотность должна возрастать. Однако, как видно из табл. 81, $[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ является более сильной кислотой, чем $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Увеличение радиуса комплексного катиона в результате комплексообразования приводит к увеличению степени диссоциации комплексного соединения. Например, $\text{Co}(\text{OH})_3$ слабое основание, тогда как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ — сильное основание; HCN — слабая кислота, тогда как $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — сильная кислота.

Существование зависимости между зарядом образующегося комплексного иона и его кислотно-основными свойствами было впервые отмечено Бренстедом. Оказалось, что чем выше положительный заряд комплекса (или чем ниже отрицательный заряд комплексного аниона), тем сильнее выражены кислые свойства комплекса. Установлено, что часто комплексные анионы оказываются основаниями, в то время как комплексные катионы

Таблица 81

Первая и вторая константы кислотной диссоциации K_1^a и K_2^a некоторых комплексных ионов*

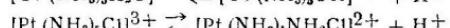
285

Комплексный ион	pK_1^a	pK_2^a	Комплексный ион	pK_1^a	pK_2^a
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	> 14		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	5,20	
$[\text{CoEn}_3]^{3+}$	> 14		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	5,22	
$[\text{RhEn}_3]^{3+}$	> 14**		$[\text{PtEn}_3]^{4+}$	5,5**	9,8
$[\text{CoEn}_2(\text{OH})_2]^+$	13		<i>cis</i> - $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	6,06	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$	12		<i>транс</i> - $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	4,45	
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11,4		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4,95	
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	11,2		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	4,73	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^+$	11		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	4,64	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^{2+}$	10,9		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$	4	
$[\text{PtEn}_2\text{Cl}_2]^{2+}$	10,4		$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3,90	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$	9,8		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	4,05***	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+}$	9,5	10,7		3,75	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{3+}$	8,2	10,4		3,40	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$	8,1	10,5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+}$	2-3	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	7,9	10,1	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	2-3	
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NOOH}]^{2+}$	7,9		$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NOH}_2\text{O}]^{3+}$	2,2	

Продолжение

Комплексный ион	pK_1^a	pK_2^a	Комплексный ион	pK_1^a	pK_2^a
$[\text{AuEn}_2]^{3+}$	6,5		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$	2	
<i>транс</i> - $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	6,4		$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2	
<i>цик</i> - $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	6,3				
$[\text{PtEn}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$	6,2	10,0			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	6,0		<i>цик</i> - $[\text{CrEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	4,80	
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	5,86		<i>транс</i> - $[\text{CrEn}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	4,10	
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	5,72		$[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,1	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	5,42***				
	5,69***				
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	5,50				

* Константы диссоциации процессов



вычислены по формулам:

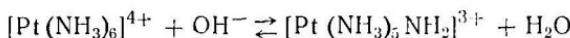
$$K^a = \frac{[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}\}^{2+}][\text{H}^+]}{[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}\}^{3+}]};$$

$$K^a = \frac{[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}\}^{2+}][\text{H}^+]}{[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\}^{3+}]}.$$

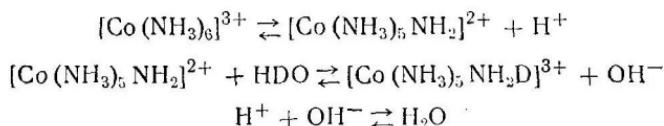
** OsEn_3^{4+} — сильная кислота.

*** РК определены различными авторами.

проявляют кислые свойства. Например, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Mo(CN)_6]^{4-}$ слабые основания. Л. А. Чугаев показал, что $[Pt(NH_3)_5OH]^{3+}$ обладает более кислыми свойствами, чем $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$. Разница между двумя рядами этих соединений ясно видна при сравнении их свойств. Для платиновых соединений, содержащих во внутренней сфере молекулы аминов (NH_3 , CH_3NH_2 , Еп и др.), характерны кислые свойства за счет амидореакции. Например, при действии щелочи на аммиакаты платины образуются амидосоединения:

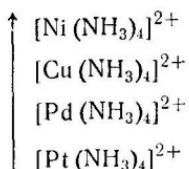


Соответствующие кобальтиамиды неизвестны, хотя возможность протекания реакции такого типа была доказана путем изучения реакции изотопного обмена с тяжелой водой:



Исследование изотопного обмена с дейтерированной водой показало, что амидореакция характерна для соединений целого ряда элементов: платины, палладия, кобальта, золота, осмия и др.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений связанны с устойчивостью комплексов в растворе. В приведенном ниже ряду устойчивость в водном растворе, характеризующаяся в данном случае тенденцией к замещению аминогрупп молекулами воды, уменьшается снизу вверх, тогда как pH растворов этих комплексов увеличивается в том же порядке:



Таким образом, чем менее устойчив комплексный катион в растворе, тем менее выражены его кислотные свойства.

Известны попытки связать кислотность в ряду акваамминов со статистическим фактором, определяемым числом координированных аквагрупп, хотя одного этого фактора часто бывает недостаточно для количественной характеристики кислотно-основных свойств. В табл. 81 приведены константы кислотной диссоциации комплексных катионов с зарядом +3, причем статистический фактор изменяется в том же направлении, что и константы кислотной диссоциации K_1^a .

Кислотно-основные свойства комплексных соединений во многом определяются кислотно-основным характером координиро-

ванных групп. Кислотность комплексных соединений, во внутреннюю сферу которых входят протонсодержащие адденды, усиливается по мере накопления в молекуле аддендов, обладающих в свободном состоянии большей константой диссоциации. Одновременно необходимо отметить, что константы диссоциации групп H_2O , NH_3 , HC_2O_4^- , HSO_3^- и т. п. в координированном состоянии под действием поля положительно заряженного центрального иона существенно увеличиваются.

Надо отметить, что кислотные свойства аквакатионов более выражены, чем у аминосоединений, а у комплексных биоксалатов — еще более, чем у аквасоединений.

Гринбергу удалось показать, что найденное на примере соединений трехвалентного родия соотношение между константами диссоциации комплексно связанных воды и аммиака составляет 10^5 . Интересно, что это соотношение сохраняется и в ряду соединений четырехвалентной платины.

С этой точки зрения можно объяснить неустойчивость аквасоединений четырехвалентной платины.

Если $K^a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$ и $\frac{K_{\text{аква}}^a}{K_{\text{аммино}}^a} = 10^5$, то $\frac{[\text{H}^+]_{\text{аква}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{аммино}}^2} = 10^5$.

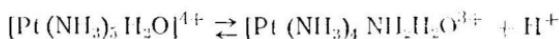
Пусть H_1 — концентрация ионов водорода в растворе аммиаката; H_2 — концентрация ионов водорода в растворе аквасоли; H_{NH_3} — концентрация ионов водорода, отщепляемых координированной молекулой NH_3 ; $H_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация ионов водорода, отщепляемых координированной молекулой H_2O ; H_0 — концентрация ионов водорода воды.

Тогда $H_1 = H_{\text{NH}_3} + H_0$; $\text{pH}_1 = -\lg(H_{\text{NH}_3} + H_0)$;

$H_2 = H_{\text{H}_2\text{O}} + H_0$; $\text{pH}_2 = -\lg(H_{\text{H}_2\text{O}} + H_0)$;

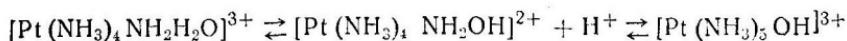
$$\frac{H_{\text{NH}_3}}{H_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{-\text{pH}_1} - H_0}{10^{-\text{pH}_2} - H_0} = 10^{-2.5}.$$

Если пренебречь H_0 , то $\text{pH}_1 + \text{pH}_2 = 2.5$. $0.001 M$ раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ имеет $\text{pH} = 5.4$. Отсюда $\text{pH} 0.001 M$ раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_4$ должно составлять 2.9, т. е. аквасоединение будет устойчиво лишь в среде более кислой, чем среда с pH равным 2.9. NH_3 -группа в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ диссоциирует по схеме

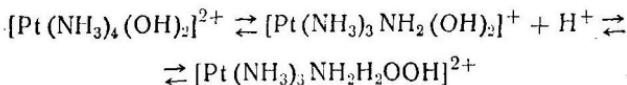


причем присутствие в комплексном ионе NH_3 -группы влечет за собой появление основных свойств. Таким образом, ионы водорода, получающиеся при диссоциации внутрисферной воды, немедленно присоединяются амидогруппой с образованием амино-

соединения, т. е. в конечном итоге процесс смещается в правую сторону (в направлении повышения концентрации гидроксопентамминплатина (IV) — иона):



Аналогичные реакции протекают в растворе тетрамминодигидроксоплатина (IV) хлорида:



Однако в данном случае в молекуле содержится меньшее количество NH_3 и большее количество гидроксогрупп. Вероятность присоединения к NH_2 -группам выделенных при диссоциации H_2O протонов будет больше, чем в случае пентамингидроксосоединения, поэтому кислотный характер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5 \text{OH}]^{3+}$ выражен в меньшей степени.

Рассматривая влияние природы аддендов на кислотно-основные свойства комплексов, необходимо учитывать, что рассмотренная закономерность изменения кислотных свойств при переходе от аква- к амминокомплексам оправдывается не всегда. Например, этилендиаминовые комплексы более сильные кислоты, чем амиакаты, в то время как NH_3 более слабое основание, чем $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

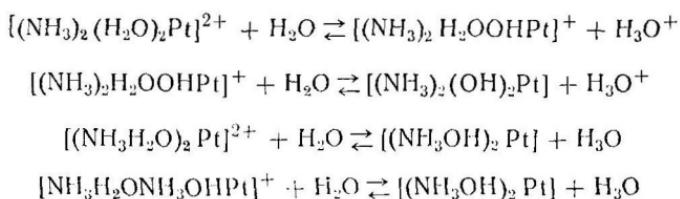
CH_2 -группы, обладающие большим объемом, затрудняют доступ молекул растворителей к координированной NH_2 -группе, что способствует повышению кислотного характера комплекса. Кроме того, при рассмотрении кислотно-основных свойств важно учитывать так называемый *индуктивный эффект*. Он состоит в следующем. В результате координации молекулы амина центральным ионом электронная пара азота оттягивается к центральному атому. При этом происходит смещение электронной плотности от атомов водорода к азоту, что приводит к усилению тенденции к отщеплению ионов водорода. В случае этилендиамина смещение электронного облака от азота к центральному атому может быть компенсировано не только за счет электронов связи азот — водород, но и за счет связей углерод — азот. Поэтому тенденция к отщеплению протона не должна проявляться столь сильно. Таким образом индуктивное влияние направлено на ослабление кислотных свойств. Действием индуктивного эффекта объясняют уменьшение скорости обмена дейтерием с тяжелой водой при переходе от $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ к $[\text{CoDn}_3]^{3+}$. Одновременное и противоположное действие этих факторов приводит к усилению кислотных свойств этилендиаминовых комплексов по сравнению с амиачными.

Присутствие алкильной группы в координированном амине оказывается на кислотно-основных свойствах даже в тех случаях, когда определяющую роль в кислотной диссоциации играет не алкилсодержащий адденд. Например, в ряду соединений: *транс*-[Co(NH₃)₄(H₂O)₂]³⁺, *транс*-[CoEn₂(H₂O)₂]³⁺ и *транс*-[(NH₂—CH₂—CH₂—NH—CH₃)₂(H₂O)Co]³⁺ наблюдается увеличение силы кислоты, хотя кислотные свойства присущи координированным молекулам воды, а не амина.

Существенно влияние строения комплексного соединения на кислотно-основные свойства. Как правило, протонсодержащая группа в координированном состоянии, находящаяся в *транс*-положении к слаботрансвлияющим аддендам, диссоциирует по кислотному типу в большей степени и, наоборот, комплексно связанная аprotонная группа («потерявшая» протон), находящаяся в *транс*-положении к более сильно трансвлияющим аддендам, характеризуется более выраженными основными свойствами. С этой точки зрения представляют интерес замечания Ламба, Ингва, Вернера и Черняева, согласно которым накопление в молекуле шитрогрупп способствует проявлению основных свойств соединений.

Как уже указывалось, И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской было установлено, что pH 0,001 M растворов соединений [Pt(NH₃NO₂)₂X₂] (где X — OH, Cl, Br и NO₂) увеличивается параллельно увеличению трансвлияния аддендов, находящихся в *транс*-положении к гидроксогруппе.

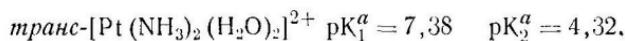
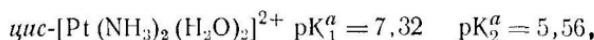
А. А. Гринберг и Д. И. Рябчиков провели титрование растворов изомерных диамминодихлоросоединений двухвалентной платины и установили, что степень ионизации *транс*-изомера на первой ступени выше, чем у *цикло*-формы. Две константы диссоциации *транс*-[Pt(NH₃)₂(H₂O)₂]²⁺ значительно отличаются друг от друга, тогда как константы диссоциации *цикло*-изомера почти одинаковы:



Незначительное различие в константах последовательной диссоциации *цикло*-изомера объясняется тем, что обе аквагруппы в этом соединении присоединены в *транс*-положении к NH₃, отличающимся низкой величиной трансвлияния. В [(NH₃)₂H₂OOH₂Pt]²⁺ одна аквагруппа находится в *транс*-положении к слаботрансвлияющей аквагруппе, и поэтому константа K₁ *транс*-диамина мало отличается от первой константы диссоциации *цикло*-изомера, тогда как во вновь образованном соединении [(NH₃)₂(H₂OOH)₂Pt]⁺ H₂O-группа лежит в трансположении к более сильно трансвлияющей

гидроксогруппе. Следовательно, K_2 транс-изомера существенно отличается от K_2 соединения цис-строения. Потенциометрическое титрование цис- и транс-изомеров, проведенное Д. И. Рябчиковым, показало, что цис-изомер обладает свойствами одноосновной кислоты, тогда как для транс-изомера получена кривая, характерная для двухосновных кислот.

Иенсен дал следующие значения рК для цис- и транс-диамминов:



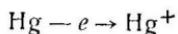
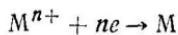
Подобного типа зависимость наблюдается и у некоторых комплексных соединений хрома и кобальта, где транс-диаквасоединения отличаются от цис-производных более кислыми свойствами. Делались попытки объяснить это явление, исходя из поляризационных представлений.

Необходимо упомянуть, что кислотно-основные свойства комплексных соединений в значительной степени зависят от условий внешней среды, в частности, от температуры. Установлено, что основные свойства амидов заметно уменьшаются с температурой. Кульгрен отмечает, что степень гидролиза аквасолей хрома возрастает по мере повышения температуры.

§ 4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Полярографический метод, разработанный Я. Гейровским, состоит в том, что раствор исследуемого вещества подвергают электролизу. При этом изучают зависимость силы тока, протекающего через раствор, от величины приложенного напряжения. Исследование могут подлежать соединения, восстанавливающиеся на катоде (ионы металлов), или вещества, окисляющиеся на аноде (гидрохинон или другие органические вещества). Принципиальная схема полярографа дана на рис. 48. При исследовании соединений, восстанавливающихся на катоде, катодом обычно служит капельный ртутный электрод, представляющий собой резервуар со ртутью, из которого периодически через капилляр капает ртуть. Возможно также применение микроэлектродов из других каких-нибудь металлов (платина и т. п.). На ртути может происходить выделение металла, образующего или не образующего с ней амальгаму. Восстановление металла может идти либо через стадию промежуточного состояния окисления, либо минуя ее. Полярограммы (кривые зависимости силы тока, протекающего через раствор, от величины приложенного к раствору напряжения) в каждом из перечисленных случаев имеют вид, представленный на рис. 49.

Рассмотрим, какие явления протекают при пропускании тока через раствор в простейшем из перечисленных случаев. Пока приложенное напряжение меньше, чем потенциал восстановления данного иона, через раствор протекает ток, называемый остаточным; величина этого тока невелика. Когда приложенное напряжение оказывается равным потенциальному выделения металла, начинается электролиз раствора:



Часть ионов металла восстанавливается в непосредственной близости от поверхности ртути, при этом сила тока резко возрастает,

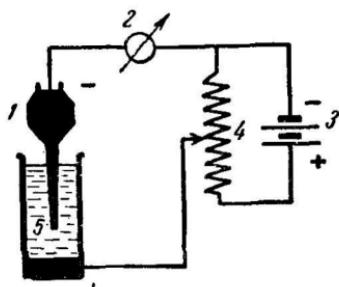


Рис. 48. Схема прибора для полярографического исследования комплексных соединений:

1 — ртутный капельный электрод; 2 — гальванометр; 3 — источник постоянного тока; 4 — сопротивление; 5 — исследуемый раствор

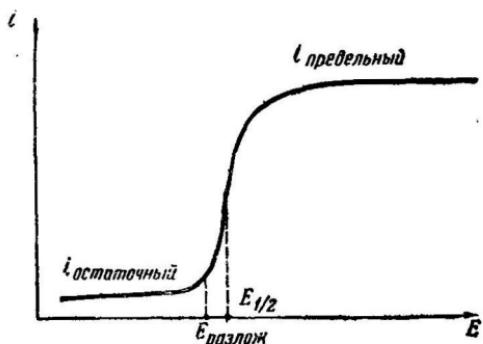


Рис. 49. Общий вид зависимости силы тока, протекающего через раствор, от величины приложенного напряжения. (Образование ионов промежуточной степени окисления не наступает.)

поэтому концентрация окисленной формы вещества уменьшается. Ионы окисленной формы вещества диффундируют из слоев с более высокой концентрацией вещества в слой, прилегающий к поверхности ртутной капли. Диффундирующие ионы металла восстанавливаются. Скорость диффузии вещества на поверхность электрода пропорциональна разности концентраций вещества внутри раствора и у поверхности ртутной капли. Как только приложенное напряжение окажется величиной достаточно высокой, концентрация окисленной формы вещества у поверхности электрода станет практически величиной, равной нулю. Разность концентраций вблизи электрода и в глубине раствора является величиной постоянной и равной концентрации вещества в глубине раствора. Скорость диффузии поэтому будет постоянна. От-

сюда количество ионов, разряжающихся на электроде, определяющее величину предельного тока, также окажется постоянным.

Если в растворе присутствует избыток индифферентного электролита, то величина предельного тока определяется только скоростью диффузии, а так как последняя зависит от концентрации вещества, то и величина диффузионного тока пропорциональна при прочих равных условиях концентрации вещества в растворе.

Практически как предельный, так и остаточный ток при использовании ртутного капельного электрода не остаются строго постоянными величинами. Так как поверхность капли ртути все время изменяется, то и величина тока колеблется в некоторых пределах. Если в растворе нет избытка индифферентного электролита, то предельный ток складывается из двух величин: тока диффузии и тока миграции. Происхождение тока миграции связано со следующими обстоятельствами. В отсутствие индифферентного электролита (*фона*) не все ионы (разряжающиеся на поверхности ртути) «принесены» вследствие диффузии, часть их перемещается к электроду под действием электрических сил, пропорциональных градиенту электрического потенциала на электроде.

Если в раствор добавить индифферентный электролит, то его ионы переносят практически весь ток. В этом случае градиент потенциала у поверхности электрода оказывается настолько малой величиной, что практически перестает влиять на количество ионов, поступающих в область, прилегающую к поверхности ртутной капли.

Было показано, что для соединений, содержащих в качестве восстанавливаемой формы катионы, миграционный ток в отсутствие фона почти равен диффузионному. Незначительные добавки вещества фона существенно влияют на величину миграционного тока. Установлено, что миграционный ток практически отсутствует в растворах, где концентрация фона раз в 50 больше концентрации исследуемого вещества.

При восстановлении анионов наблюдаемый предельный ток меньше, чем диффузионный, так как анионы отталкиваются под действием электрического поля (рис. 50).

На величину предельного тока влияют различные факторы:

1. Влияние концентрации фона. Если добавить индифферентный электролит к чистому раствору соли восстанавливающегося катиона, предельный ток быстро уменьшается даже при незначительном количестве индифферентного электролита. Затем уменьшение предельного тока идет очень медленно, пока, наконец, его величина не будет постоянной и независимой от дальнейших добавок индифферентного электролита.

2. Увеличение или «экзальтация» миграционного тока вследствие начавшегося ранее восстановления нэлектролита или электролита видна из рис. 51.

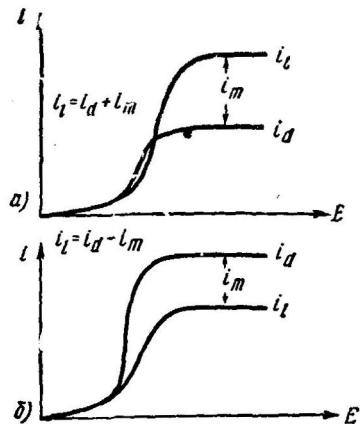


Рис. 50. Зависимость силы тока, протекающего через раствор, от заряда комплекса.

Восстановление: а) катиона; б) аниона

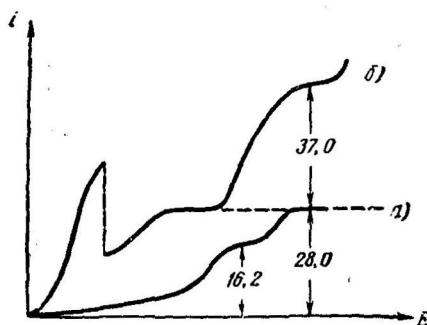


Рис. 51. Экзальтация предельного тока K^+ предшествующим разрядом кислорода. Зависимость i от E : а) в 0,001 н. растворе KCl , не содержащем растворенного O_2 ; б) в 0,001 н. растворе KCl после насыщения чистым кислородом

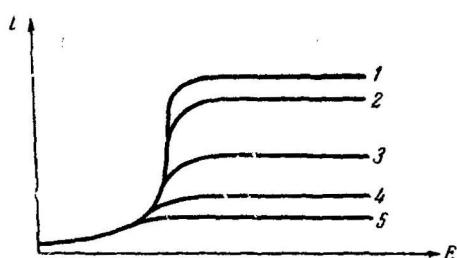


Рис. 52. Влияние геометрической изомерии на величину предельного тока:

Восстановление: 1 — комплексного катиона *цис*-строения; 2 — комплексного катиона *транс*-строения; 3 — комплекса-нейтралит; 4 — комплексного аниона *цис*-строения; 5 — комплексного аниона *транс*-строения

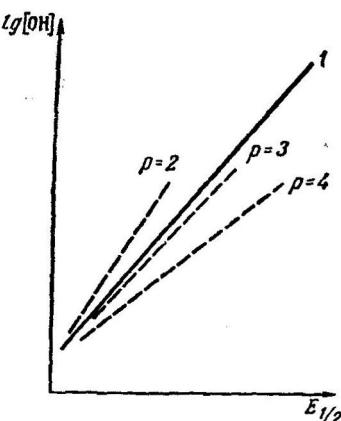


Рис. 53. Зависимость потенциала полуволны Pb^{2+} в щелочных растворах от логарифма концентрации OH^- -ионов. Кривые при $p=2$, $p=3$ и $p=4$ (где p — координационное число Pb^{2+}) получены расчетным, а кривая I — экспериментальным путем

3. Влияние изомерии (рис. 52).

Для каждого вещества характерна определенная величина приложенного напряжения, при котором достигается сила тока, равная половине его предельного значения. Эта величина напряжения называется *потенциалом полуволны*.

Значение потенциала полуволны определяется природой вещества и не меняется с изменением концентрации восстанавливавшегося вещества, если состав раствора в отношении других веществ остается постоянным.

На величину потенциала полуволны ($E_{1/2}$) влияет следующее.

Во-первых, величина $E_{1/2}$ зависит от возможности протекания в растворе реакций комплексообразования. Например, $E_{1/2}$ двухвалентного свинца в 0,1 н растворе нитрата калия составляет —0,388 в. В щелочной среде двухвалентный свинец образует комплексы типа $[HPbO_2]^-$ и потенциал полуволны двухвалентного свинца в 0,1 н растворе NaOH составляет —0,681 в.

Во-вторых, как видно из рис. 53, на $E_{1/2}$ может существенно влиять рН исследуемого раствора.

В-третьих, согласно данным некоторых авторов, $E_{1/2}$ зависит от строения внутренней сферы комплекса (табл. 82).

Таблица 82

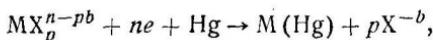
**Влияние строения комплекса Со (III)
на потенциал полуволны, отвечающей
процессу его восстановления до соединения Со (II)**

Формула комплекса	Величина потенциала полуволны, v
<i>цис</i> -(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ CoCl	-0,05
<i>транс</i> -(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ CoCl	-0,21
<i>цис</i> -En ₂ (NO ₂) ₂ CoNO ₃	-0,24
<i>транс</i> -En ₂ (NO ₂) ₂ CoNO ₃	-0,27
<i>цис</i> -En ₂ NO ₂ CNSCoCl	-0,04
<i>транс</i> -En ₂ NO ₂ CNSCoCl	-0,12
<i>цис</i> -En ₂ (NH ₃) ₂ CoI ₃	-0,31
<i>транс</i> -En ₂ (NH ₃) ₂ CoI ₃	-0,31

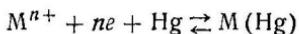
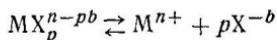
При комплексообразовании, как правило, наблюдается стабилизация валентного состояния, т. е. восстановление комплексов происходит труднее, чем соответствующих простых ионов. Поэтому потенциал полуволны комплексных ионов оказывается смещенным в область более отрицательных значений по сравнению с системами, включающими те же простые ионы. Очевидно, что чем прочнее образовавшийся комплекс, тем в большей степени величина потенциала полуволны сдвинута в область отрицатель-

ных значений. Таким образом, по величине сдвига потенциала полуволны в результате комплексообразования можно судить о константе нестойкости комплекса. При этом необходимо учитывать, что процессы восстановления и комплексообразования должны протекать с моментальной скоростью, т. е. должны быть обратимыми.

Рассмотрим случай, когда при полярографическом восстановлении протекает реакция



где X — координированная молекула или ион, M — металл-комплексообразователь, M(Hg) — амальгама металла. По стадиям этот процесс можно представить следующим образом:



Если электродные реакции протекают моментально по сравнению с диффузией ионов из раствора к поверхности ртутной капли и если в растворе образуется один комплекс, то величина сдвига потенциала полуволны в растворе комплекса по сравнению с раствором простой соли можно выразить:

$$(E_{1/2})_{\text{комп}} - (E_{1/2})_{\text{соли}} = \frac{0,0591}{n} \lg \frac{K_{MX_p} f_{MX_p} k_{\text{соли}}}{f_M \cdot k_{\text{комп}}} - \\ - p \frac{0,0591}{n} \lg C_X f_X, \quad (1)$$

где $(E_{1/2})_{\text{комп}}$ и $(E_{1/2})_{\text{соли}}$ — потенциалы полуволны комплекса и простой соли;

$K_{MX_p} = \frac{[M^{n+}] [X^{-b}]^p}{[MX_p]}$ — константа нестойкости комплекса MX_p ;

$k_{\text{соли}}$ и $k_{\text{комп}}$ — коэффициенты пропорциональности между концентрацией и силой тока в растворе комплекса MX_p и простой соли MX ;

f_{MX_p} , f_M , f_X — коэффициенты активности комплекса, катиона M и аниона X соответственно;

C_X — концентрация аддента X;

p — координационное число центрального иона M^{n+} , а n — заряд центрального иона.

Для упрощения вычислений полагают, что $f_X = 1$, $f_{MX_p} = f_M$ и $k_{MX_p} = k_M$. Тогда уравнение (1) приобретает вид

$$(E_{1/2})_{\text{комп}} - (E_{1/2})_{\text{соли}} = \Delta E_{1/2} = \frac{0.0591}{n} \lg K_{MX_p} - \frac{0.0591}{n} p \lg C_X. \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что $\Delta E_{1/2}$ является при данном p (т. е. при условии образования в системе одного иона) линейной функцией логарифма концентрации аддента C_X . Таким образом, зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\lg C_X$ в этом случае выражается прямой линией. Зная тангенс угла наклона этой прямой, можно определить координационное число p .

Если в растворе образуется несколько комплексов, т. е. если $p \neq \text{const}$, то зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\lg C_X$ перестает быть линейной. Если провести к кривой зависимости $\Delta E_{1/2}$ от $\lg C_X$ ряд касательных в точках, где $C_X = K$ (K — ступенчатая константа нестабильности), то из соотношения

$$\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \lg C_X} = -\frac{0.0591}{n} \left(p - \frac{1}{2} \right),$$

справедливого в этих точках, можно найти координационные числа присутствующих комплексов.

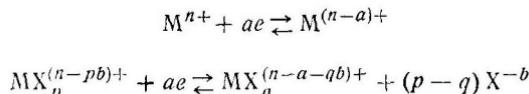
На основе полярографических определений можно вычислить закомплексованность Φ по приближенной формуле:

$$\lg \Phi \cong 0.435 \frac{nF}{RT} \Delta E_{1/2},$$

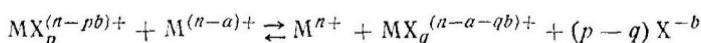
и по методу Ледена (см. § 10, гл. XV) определить промежуточные константы нестабильности.

Когда восстановление проходит не до металла, а до промежуточной степени окисления, то металл и в высшем и в низшем состоянии окисления образует с аддендом X комплексы, отличающиеся по устойчивости.

Например:



или суммарно



где q и p — координационные числа комплексов, образуемых металлом M в низшем и высшем состояниях окисления; a — количество присоединенных электронов.

Константа равновесия последней реакции тогда выразится следующим образом:

$$K = \frac{[MX_p^{(n-a-qb)+}] [M^{n+}] [X^{-b}]^{(p-q)}}{[MX_p^{(n-pb)+}] [M^{(n-a)+}]} = \frac{K_{\text{окисл}}}{K_{\text{восст}}}.$$

Сдвиг потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$ в системе, где происходит комплексообразование по сравнению с условиями, когда комплексообразование отсутствует, составляет:

$$(E_{1/2})_{\text{комп}} - (E_{1/2})_{\text{соли}} = \Delta E_{1/2} = \frac{0,0591}{a} \lg \frac{K_{\text{окисл}}}{K_{\text{восст}}} - \frac{p-q}{a} 0,0591 \lg C_X.$$

Это уравнение верно, если электродная реакция обратима; в растворе присутствует достаточное количество индифферентного электролита, так что предельный ток равен току диффузии; в растворе присутствует достаточный избыток комплексообразователя; в растворе образуется только один комплекс восстановленной формы металла и только один комплекс окисленной.

Обычно более устойчивыми оказываются комплексные соединения металла в более высоком состоянии окисления. Если $K_{\text{окисл}} < K_{\text{восст}}$, то $(E_{1/2})_{\text{комп}}$ более отрицательно, чем $(E_{1/2})_{\text{соли}}$ при $C_X = 1M$. Если $K_{\text{окисл}} = K_{\text{восст}}$, то $(E_{1/2})_{\text{комп}}$ более положительно, чем $(E_{1/2})_{\text{соли}}$ при $C_X < 1M$ и $(E_{1/2})_{\text{комп}} = (E_{1/2})_{\text{соли}}$ при $C_X = 1M$. $(E_{1/2})_{\text{комп}}$ будет более отрицательно, чем $(E_{1/2})_{\text{соли}}$, если $C_X > 1M$.

Если $(C_X)^{p-q} \geq \frac{K_{\text{окисл}}}{K_{\text{восст}}}$, то $(E_{1/2})_{\text{комп}} - (E_{1/2})_{\text{соли}} \leq 0$.

В ряде случаев наблюдается отклонение системы от идеальной, т. е. перечисленные выше условия не соблюдаются.

Процесс диссоциации комплексов и процесс восстановления металла может и не быть обратимым. В таких случаях уравнение волны будет включать среди других факторов константу скорости самой медленной стадии (или электродной реакции, или реакции диссоциации комплекса). Так, например, обстоит дело в случае комплексных цианидов Zn (II) и Au (III).

Некоторые особенно устойчивые комплексы (например, комплексы платины) восстанавливаются, минуя стадию диссоциации.

В настоящее время разработаны методы, позволяющие изучать с помощью амальгамной полярографии необратимые процессы комплексообразования.

§ 5. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование светопоглощения в растворах комплексных соединений. Закон Ламберта — Бера. Светопоглощение в любом веществе определяется изменением величины светового потока при прохождении его через это вещество.

Предположим, что свет, характеризующийся волновым числом v , проходит через раствор. Выделим в этой среде тонкий плоскопараллельный участок толщиной dx . Пусть на него падает перпендикулярно световой поток I_0 , а интенсивность света, вышедшего из слоя, составляет I . В силу того что выбранный слой толщины dx бесконечно тонок, изменение интенсивности падающего света dI также мало и линейно зависит от толщины слоя и величины этого потока, т. е.

$$dI = -I_0 k_v dx. \quad (1)$$

Величина k_v называется коэффициентом поглощения. Если толщина слоя l , то зависимость интенсивности света I , выходящего из вещества, от величины падающего светового потока I_0 , толщины слоя l и коэффициента поглощения можно получить, интегрируя уравнение (1) по x при изменении x от 0 до l . Тогда

$$I = I_0 e^{-k_v l}.$$

На опыте измеряют логарифм отношения интенсивностей потоков монохроматического света, прошедшего через вещество и падающего на него:

$$\ln \frac{I_0}{I} = k_v l = D.$$

Величина D называется *оптической плотностью раствора*:

$$D = k_v l. \quad (2)$$

Выведенная формула (2) выражает так называемый закон Ламберта и эта зависимость имеет такой вид на всех участках спектра (и в ультрафиолетовой, и в видимой, и в инфракрасной области) только при условии монохроматического света. В противном случае k_v , изменяющейся при увеличении или уменьшении длины волны, зависит от толщины слоя l . В результате неодинакового поглощения различных монохроматических составляющих состав света при прохождении через раствор будет переменным.

Если обозначить концентрацию растворенного вещества через C , то связь между толщиной слоя и концентрацией вещества (закон Бера) можно записать:

$$C_1 \cdot l_1 = C_2 l_2, \quad (3)$$

а зависимость между концентрацией C , толщиной слоя l , коэффициентом поглощения вещества k_v и оптической плотностью D (закон Ламберта — Бера) представить формулой

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = Clk_v. \quad (4)$$

Иногда I выражают через I_0 , C и l следующим образом:

$$I = I_0 \cdot 10^{-Clk_v}.$$

Величина $\kappa_v = 2,3026k_v$ в отличие от коэффициента поглощения называется *коэффициентом погашения*.

Если концентрация вещества измеряется в g/l , то k_v называется *удельным коэффициентом поглощения*. Молекулярный коэффициент поглощения — это произведение удельного коэффициента поглощения на молекулярный вес.

Формула (4), так же как и уравнение (2), справедливо для любого излучения и имеет такой вид только для монохроматического пучка.

Кроме того, выражение (4) справедливо, если $k_v = \text{const}$ при $C \cdot l = \text{const}$ (предполагается, что k_v не зависит от концентрации).

В ряде случаев оказывается, что k_v при разных концентрациях является величиной непостоянной.

Эти отступления в большинстве случаев связаны со смещением максимума поглощения в результате изменения энергии перехода молекул в возбужденное состояние под действием молекул растворителя или изменением химической природы самого вещества (комплексообразованием, диссоциацией). Поэтому, изучая характер отклонений от закона Ламберта — Бера, можно судить о наличии диссоциации и комплексообразования в растворе.

Оптическая плотность раствора — это величина аддитивная и для смеси растворов нереагирующих веществ равна сумме оптических плотностей растворов, взятых для смешения.

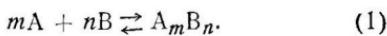
Применение спектров поглощения для изучения состава и устойчивости комплексов в растворе. Образование единственного комплекса в системе центральный ион — адденд — растворитель. 1. Метод изомолярных серий. Если в растворе образуются комплексы, выделить которые из раствора трудно или даже совсем невозможно вследствие их крайней неустойчивости или высокой растворимости, или вследствие изменения их состава при концентрировании раствора, то о факте их существования, составе и устойчивости можно судить на основании изучения спектров поглощения растворов смесей компонентов комплекса, взятых в определенных соотношениях.

На рис. 54 изображена диаграмма состояния системы центральный ион — адденд — растворитель. Совокупность точек, ле-

жащих на прямой ta , параллельной стороне MA , характеризуется тем, что концентрация растворителя в растворах, изображаемых точками разреза ta , остается постоянной. Исследованию с помощью метода изомолярных серий подлежат растворы с постоянной концентрацией растворителя, иначе с постоянной суммой молярных концентраций адденда и центрального иона-комплексообразователя.

Аналогичным образом, разрезы as и ms относятся к растворам, содержащим постоянные концентрации металла или адденда (соответственно) при переменной концентрации второго компонента комплексообразования (адденда или металла соответственно). Растворы, состав которых изображается точками разреза ms и as , исследуются методом с переменной концентрацией одного из компонентов комплексообразования (см. стр. 304).

Рассмотрим случай образования одного комплекса в растворе, т. е. равновесие типа



Константа равновесия этой реакции равна

$$K = \frac{[A]^m [B]^n}{[A_mB_n]}.$$

Пусть растворы, содержащие компонент A и компонент B , смешиваются в разных соотношениях, но так, чтобы сумма молей веществ A и B , находящихся в единице объема, оставалась постоянной. Если в единице объема вещества A содержится a молей, а вещества B — b молей, то это условие будет выглядеть так:

$$a + b = K,$$

а константа нестабильности комплекса A_mB_n [иначе константа равновесия реакции (1)] запишется так:

$$K_p = \frac{a^m b^n}{C},$$

где C — концентрация образовавшегося комплекса A_mB_n .

Рассмотрим, при какой концентрации компонентов A и B концентрация комплекса A_mB_n будет наибольшей.

$$\lg C = -\lg K_p + m \lg a + n \lg b.$$

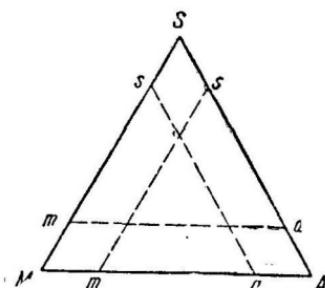


Рис. 54. Диаграмма состояния тройной системы растворитель — центральный ион — адденд

Продифференцируем это выражение:

$$d \lg C = -d \lg K_p + m d \lg a + n d \lg b,$$

$$\frac{dC}{C} = m \frac{da}{a} + n \frac{db}{b}.$$

Условие максимума на кривой зависимости концентрации комплекса от концентрации аддента и центрального иона — это равенство нулю первой производной, т. е.

$$m \frac{da}{a} + n \frac{db}{b} = 0,$$

но

$$a + b = K,$$

$$da + db = 0 \text{ и } da = -db$$

или

$$m \frac{da}{a} = n \frac{da}{a}; \quad \frac{m}{a} = \frac{n}{b}.$$

Таким образом, концентрация комплекса максимальна в точке, где концентрации компонентов пропорциональны стехиометрическому составу комплекса. Зная состав раствора, можно определить отношение между стехиометрическими коэффициентами m и n . Применение метода затруднено, если образующиеся комплексы нестойки, кроме того метод не дает возможности с достаточной точностью определить состав комплексов, где $\frac{m}{n} = 4,5$

или 6. Этот метод применим при исследовании как прочных, так и диссоциированных комплексов.

Если комплексы устойчивы, то для суждения об их составе не обязательно приготовление строго изомолярных растворов, хотя для выяснения состава комплекса важно точно знать соотношение компонентов.

В случае же диссоциированных комплексов необходимо строго соблюдение изомолярности серий растворов.

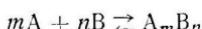
В растворах с максимальной концентрацией комплекса свойства его проявляются в максимальной степени, а поэтому на диаграмме *состав раствора — свойство* в точке, где состав раствора соответствует стехиометрическим соотношениям компонентов комплекса, наблюдается максимум отклонения свойства комплекса от состава компонентов.

Рассмотрим, как изменяются оптические свойства в ряду изомолярной серии растворов. Если в системе присутствует один прочный комплекс, то диаграмма свойство — состав изомолярной серии растворов имеет вид, представленный на рис. 55, а. Если в системе образуется комплекс со значительной константой диссо-

циации, то та же кривая несколько изменяется (рис. 55, б). Если же в состав растворов входят примеси, например буферные смеси, которые с металлом-комплексообразователем могут давать комплексы, по прочности близкие к исследуемым, то диаграмма состав — свойство может иметь тот же тип, даже если исследуемый комплекс обладает достаточной прочностью.

О константе нестойкости комплекса можно судить по форме кривой состав — свойство, по отношению к разбавлению раствора такого состава, который отвечает максимуму на кривой состав — свойство.

В присутствии избытка одного из компонентов (A или B) комплекс A_mB_n достаточно устойчив, так как в растворе существует избыток одного компонента, сдвигающий равновесие реакции



в правую сторону. По мере приближения состава раствора к составу комплекса избыток одного из компонентов A или B уменьшается; следовательно, отношение количеств A и B приближается к стехиометрическому. Поэтому комплекс A_mB_n диссоциирует в большей степени и не все количество обоих компонентов связано в комплекс. Чтобы определить, какова была бы величина изучаемого свойства (например, светопоглощения) при условии образования прочного комплекса, необходимо экстраполировать участки кривой состав — свойство, полученные в условиях избытка компонентов AB до пересечения (см. рис. 55, б). При этом ордината точки пересечения соответствует величине изучаемого свойства при отсутствии диссоциации комплекса, а максимум на экспериментально полученной кривой соответствует изучаемому физико-химическому свойству в условиях опыта.

Отношение отрезков $\frac{ab}{ac}$ даст степень диссоциации комплекса. Константу нестойкости можно вычислить по формуле

$$K_{\text{нест}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Второй путь, дающий возможность вычислить константу нестойкости комплекса по методу изомолярных серий, заключается в следующем. При проведении эксперимента поступают следующим образом. Готовят смесь растворов компонентов A и B, причем

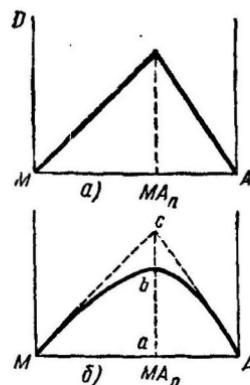


Рис. 55. Оптическая плотность изомолярной серии растворов. Образование: а) прочного комплекса MA_n ; б) непрочного комплекса MA_n

соотношение количеств А и В должно быть таким, как и в образующемся комплексе. Измеряют, например, оптическую плотность раствора D_1 . Затем разбавляют раствор в n раз, но для наблюдения отклонения от закона Бера увеличивают толщину слоя в n раз. Пусть оптическая плотность раствора, разбавленного в n раз, составляет D_n . Отклонение от закона Бера будет выражаться следующим соотношением:

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1}.$$

Оптическая плотность раствора комплекса пропорциональна его концентрации. Если степень диссоциации в исходном растворе α_1 , а в разбавленном α_n , то

$$\frac{D_n}{D_1} = \frac{1 - \alpha_n}{1 - \alpha_1},$$

а следовательно,

$$\frac{D_n - D_1}{D_1} = \frac{1 - \alpha_n - 1 + \alpha_1}{1 - \alpha_1},$$

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} = \frac{\alpha_n - \alpha_1}{1 - \alpha_1}.$$

При

$$\alpha \ll 1 \quad \Delta = \alpha_n - \alpha_1. \quad (1)$$

Но

$$K = \alpha^2 C = \alpha_1^2 C_1 = \alpha_n^2 C_n = \alpha_n^2 \frac{C_1}{n}$$

или

$$\alpha_n^2 = n \alpha_1^2 \quad \text{и} \quad \alpha_n = \alpha_1 \sqrt{n}. \quad (2)$$

Отсюда из (1) и (2) получим:

$$\Delta = \alpha_1 \sqrt{n} - \alpha_1 = \alpha_1 (\sqrt{n} - 1).$$

Зная величины D_1 , D_n и n , можно вычислить степень диссоциации.

Как было отмечено, метод изомолярных серий применим лишь при условии, что в рассматриваемой области концентраций образуется лишь один комплекс.

Для исследования комплексообразования в растворах, содержащих несколько комплексов, разработаны варианты этого метода *.

* Подробнее об этом см. монографии Шлефера «Комплексообразование в растворе». Изд-во «Химия», М., 1964 и под ред. В. М. Вдовенко «Спектроскопия в химии комплексных соединений». Изд-во «Химия», М., 1964.

Метод с переменной концентрацией одного из компонентов комплексообразования при постоянной концентрации другого. Готовят серию растворов с постоянной концентрацией иона металла-комплексообразователя и переменной концентрацией аддента (разрез *as*) и, наоборот, с переменной концентрацией металла при постоянной концентрации аддента (разрез *ms* на рис. 56). Метод дает возможность надежно судить о присутствии в растворе прочного комплекса. По мере увеличения концентрации аддента увеличивается концентрация комплекса, а следовательно, и оптическая плотность раствора. При определенном соотношении концентраций компонентов А и В, отвечающем стехиометрическим количествам А и В в комплексе, все количество их перейдет в комплекс, а значит, оптическая плотность достигнет максимального значения. Этому состоянию на кривой рис. 56 соответствует точка *a*. Дальнейшее увеличение концентрации компонента А и В не приводит к повышению концентраций комплекса A_mB_n , поэтому, если компоненты А и В бесцветны, а образующийся в системе комплекс A_mB_n является единственным, то кривая зависимости оптической плотности от концентрации любого из компонентов идет параллельно оси абсцисс*.

Применение спектрофотометрии для изучения ступенчатого комплексообразования в растворе. Для спектрофотометрического исследования системы аддент — центральный ион — растворитель в общем случае Бьеррум предложил определять функцию закомплексованность:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M},$$

где C_A — общая концентрация аддента; $[A]$ — равновесная концентрация аддента; C_M — общая концентрация металла в растворе; n , как уже было показано на стр. 262, может быть выраже-

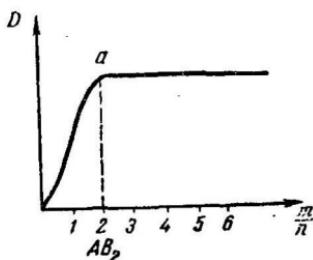


Рис. 56. Зависимость оптической плотности растворов от молярного соотношения компонентов комплекса А и В при условии, что в системе образуются прочные комплексы (метод с переменной концентрацией одного из компонентов)

* Различные варианты метода с переменной концентрацией одного из компонентов комплексообразования с постоянной концентрацией другого описаны в монографиях Шлефера «Комплексообразование в растворе». Изд-во «Химия», М., 1964 и под ред. В. М. Вдовенко «Спектроскопия в химии комплексных соединений». Изд-во «Химия», М., 1964.

на через равновесную концентрацию аддента А, константу устойчивости β_n и координационное число:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^j n \beta_n [A]^n}{1 + \sum_{n=1}^j \beta_n [A]^n}.$$

Метод применим, если в растворе образуются непрочные комплексы, т. е. $C_M > [M]$ и $C_A > [A]$.

Зная \bar{n} и $[A]$, можно найти β_n двумя способами.

Во-первых, путем проведения n измерений при различных $[A]$ и n получают систему из n уравнений, которую можно решить относительно n неизвестных β_n .

Во-вторых, можно применить графический метод.

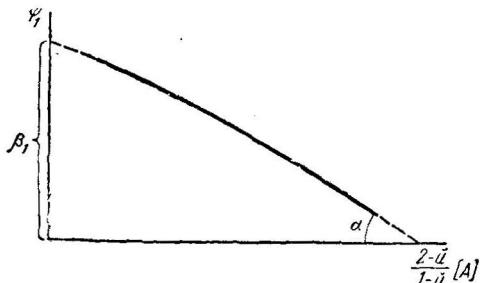


Рис. 57. Графический метод определения констант устойчивости комплексов в системах со ступенчатым комплексообразованием (метод Биррума)

А именно, считая $\beta_0 = 1$, можно записать

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\bar{n}} (n - \bar{n}) \beta_n [A]^n &= 0 \text{ или} \\ \psi_1 &= \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A]} = \beta_1 + \beta_2 \left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \right) [A] + \\ &+ \sum_{n=3}^{\bar{n}} \left(\frac{n - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \right) [A]^{n-1}. \end{aligned}$$

В последнем уравнении функция ψ_1 находится в линейной зависимости от $\left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \right) [A]$.

Строят график зависимости ψ_1 от $\left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \right) [A]$ (рис. 57) и экстраполируют его до $[A] = 0$. β_1 находят как отрезок ψ_1 по оси ординат, а β_2 равно тангенсу угла наклона кривой α к оси абсцисс.

Затем находят из определенных \bar{n} и $[A]$ функцию ψ_2 :

$$\begin{aligned}\psi_2 = & \frac{\psi_1 - \beta_1}{\left(\frac{2-\bar{n}}{1-n}\right)[A]} = \beta_2 + \beta_3 \cdot \frac{3-\bar{n}}{2-\bar{n}} \cdot [A] + \\ & + \sum_{n=4}^{n=j} \left(\frac{n-\bar{n}}{1-n} \right) [A]^{n-2}.\end{aligned}$$

И способом, аналогичным вышеописанному, путем экстраполяции находят величины β_2 и β_3 .

Так можно последовательно определить все β_n .

Для определения величин \bar{n} и $[A]$ Бьеерум использовал колориметрическое титрование и графический метод.

Колориметрическое титрование основано на сравнении коэффициентов погашения исследуемого раствора и того же, но разбавленного, к которому добавлен аддент А. Если коэффициенты погашения исследуемого и разбавленного титрованного растворов равны, то соблюдается равенство:

$$[A] = \frac{zb}{W+z},$$

где W — объем растворителя, прибавленного к исследуемому раствору; b — концентрация и z — объем титрующего раствора аддента А.

Зная C_A , C_M и $[A]$, вычисляют \bar{n} по формуле

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M}.$$

Графический метод состоит в следующем. Странят кривую зависимости среднего коэффициента погашения $\bar{\varepsilon}$ от C_A при постоянной C_M . Находят точки, в которых средний коэффициент погашения $\bar{\varepsilon}$ равен коэффициенту погашения ε^1 исследуемых растворов при $C_M = C_M^1$ и $C_A = C_A^1$. В этих точках

$$[A] = \frac{C_M \cdot C_A^1 - C_M^1 \cdot C_A}{C_M - C_A^1} \text{ и } \bar{n} = \frac{C_A - C_A^1}{C_M - C_M^1}.$$

Для расчета ступенчатого комплексообразования могут быть использованы также функции:

$$z = f([A]) = 1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \dots + \beta_n[A]^n;$$

$$F([M]) = \frac{C_M - [M]}{[M]} \text{ и др.*}$$

Спектры поглощения комплексных соединений в видимой и ультрафиолетовой области. Молекула любого вещества (в том числе и комплексного соединения) представляет собой сложную динамическую систему, одновременно находящуюся в состоянии поступательного движения в пространстве и вращательного движения вокруг собственной оси. Отдельные атомы и группы атомов, входящие в состав молекулы, совершают колебания около общих центров тяжести; электроны связей центральный ион — адденд, электроны центрального иона и электроны координированных групп, находящиеся на различных энергетических уровнях, совершают постоянное и непрерывное движение. Поэтому энергия молекулы складывается из кинетической энергии поступательного движения молекулы и внутренней энергии периодического (вращательного и колебательного) движения молекул и входящих в ее состав атомов и групп атомов, а также внутренней энергии электронов центрального иона и координированных групп. Эти энергетические составляющие принимают дискретные значения.

Изменение энергии поступательного движения молекулы не ведет к поглощению или испусканию излучения, проявляющегося в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной частях спектра. Поэтому этот тип движения молекулы нами не рассматривается.

Каждое значение энергии периодического движения соответствует определенному энергетическому уровню молекулы и характеризует ее определенное стационарное состояние. Если молекула находится в электромагнитном поле, то в результате взаимодействия излучения с веществом происходит изменение энергии движения этой молекулы, что ведет к испусканию излучения определенной длины волны. В результате взаимодействия поля с веществом часть излучения определенной длины волны оказывается абсорбированной, причем это поглощение имеет избирательный характер. Нет веществ, поглощающих все падающее на них излучение. Поглощается излучение лишь определенной длины волны, а спектры веществ имеют линейчатую структуру.

Варьирование каждой из трех энергетических составляющих периодического движения молекулы (энергии вращения молекулы, энергии колебания ядер атомов и энергии движения электронов) оказывается на поглощении в различных участках спектра. Изменение энергии молекулы в результате взаимодействия

* См. Шлефер. «Комплексообразование в растворе». Изд-во «Химия», М., 1964 и «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко. Изд-во «Химия», М., 1964.

с полем, в котором находится эта молекула (в данном случае электромагнитное поле падающего на вещество излучения), связано с частотой поглощаемого или излучаемого кванта следующим образом:

$$\Delta E = h\tilde{v},$$

где h — константа Планка ($h=6,623 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек); v — частота излучения.

Из уравнения видно, что чем больше частота излучения, тем больше величина ΔE .

Частота, соответствующая движению электронов (10^{15} сек $^{-1}$), намного превышает частоту движения ядер (10^{12} сек $^{-1}$) и вращательного движения молекул (10^{10} сек $^{-1}$).

По сравнению с энергетическими уровнями колебательного и вращательного движения электронные энергетические уровни расположены далеко друг от друга, и если переход с одного уровня на другой разрешен, то поглощается или выделяется излучение высокой частоты. Поэтому полосы, соответствующие переходу электронов с одного уровня на другой, появляются в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Частота колебательного движения атомов (точнее их ядер) ниже, разница в колебательных уровнях меньше по сравнению с аналогичными величинами, характеризующими электроны и полосы, соответствующие переходу с одного энергетического уровня на другой, оказываются в близкой инфракрасной области (1—30 мк).

Частота вращательного движения молекулы составляет величину порядка 10^{10} сек $^{-1}$, частота излучения при переходе с одного энергетического уровня на другой сравнительно низка, а длина волны велика. Соответствующие полосы поглощения проявляются в далекой инфракрасной и микрорадиоволновой частях спектра. В действительности только что намеченные границы оказываются достаточно размытыми, а расшифровка спектров (т. е. отнесение отдельных линий спектра за счет того или иного типа движения в молекуле) затруднена.

В абсорбционных спектрах комплексных соединений переходных металлов наблюдают полосы поглощения, отличающиеся низкой интенсивностью (первого типа), обычно проявляющиеся в видимой области; иногда они оказываются смещенными в близкую ультрафиолетовую или близкую инфракрасную часть спектра и второго типа, которые отличаются высокой интенсивностью и наблюдаются в ультрафиолетовой области. Известны случаи, когда в ультрафиолетовом конце спектра происходит неуклонное возрастание оптической плотности с уменьшением длины волны. Это имеет место, например, в многочисленных производных Pt (IV). Иногда поглощение в области полос поглощения первого типа может отсутствовать (рис. 58). Положение полос пог-

лощения, как правило, связано с природой комплексного иона и не зависит от состава внешней сферы. Однако если комплексное соединение в растворе диссоциирует не полностью на комплексный и внешнесферный ионы, т. е. в растворе возможно присутствие комплексов типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2^+$, то образованию ассоциатов отвечает появление полос поглощения в ультрафиолетовой области.

В общем случае причиной поглощения в области полосы первого типа служат $d-d$ -переходы электронов центрального атома. Рассмотрим $d-d$ -переходы с позиций теории кристаллического поля.

Как уже сказано, в газообразном изолированном центральном ионе пять d -орбит вырождено. Однако под действием электростати-

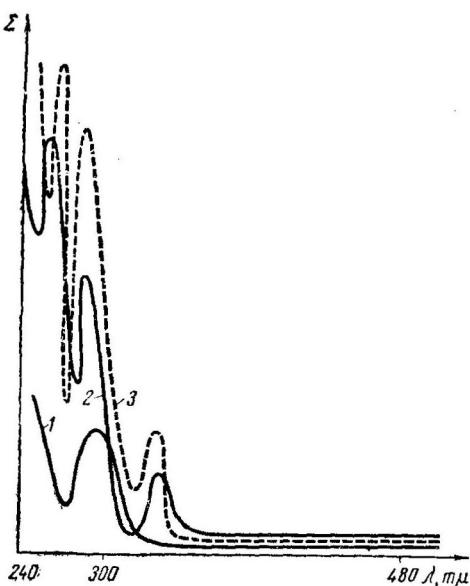


Рис. 58. Спектры некоторых соединений платины, характеризующихся отсутствием максимума поглощения в области первой полосы поглощения:

1 — $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$; 2 — $(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{PtCl}$;
3 — $(\text{NH}_3)_3\text{NNO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$

ческого поля, возникающего вследствие координации аддендов, уровни перестают быть энергетически равноценными. Если центральный ион содержит незаполненные d -оболочки, то возможен переход d -электронов с одного энергетического уровня на другой.

Рассмотрим правильный октаэдрический комплекс *, в котором центральный ион содержит один d -электрон. Из рис. 41 видно, что исходный d -уровень, обозначаемый символом D^2 , в поле кубической симметрии расщепляется на два уровня, обозначаемых как e_g (дважды вырожденный, содержащий $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} -электроны) и t_{2g} (трижды вырожденный уровень, которому отвечают d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} -электроны). Между e_g и t_{2g} -уровнями возможен переход электронов. В соответствии с этим в спектре должна присутствовать полоса поглощения. Такой случай реализуется в комплексе $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, содержащем один d -электрон. В соответствии со сказанным в спектре $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ проявляется одна полоса поглощения при $490\text{m}\mu$. Аналогичная картина наб-

* См. стр. 254, гл. XIV.

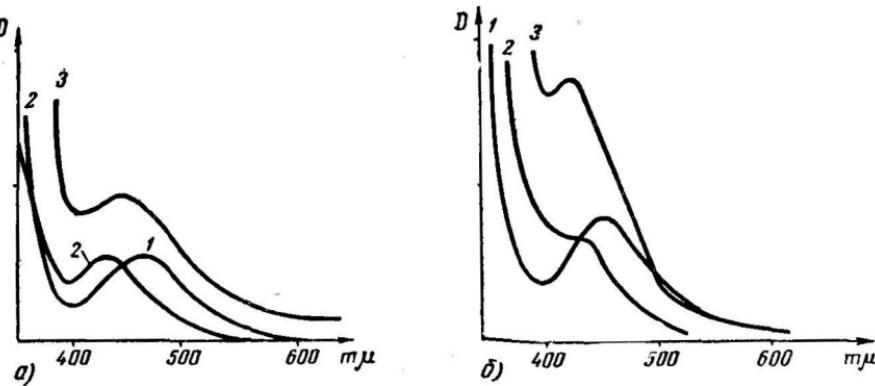


Рис. 59. Влияние прочности связи центральный ион — адденд на положение первой полосы поглощения. Спектры поглощения:

а) 1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, 3 — $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$;
б) 1 — $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$, 2 — $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3\text{CN})_2]$, 3 — $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3\text{NO}_2)_2]$

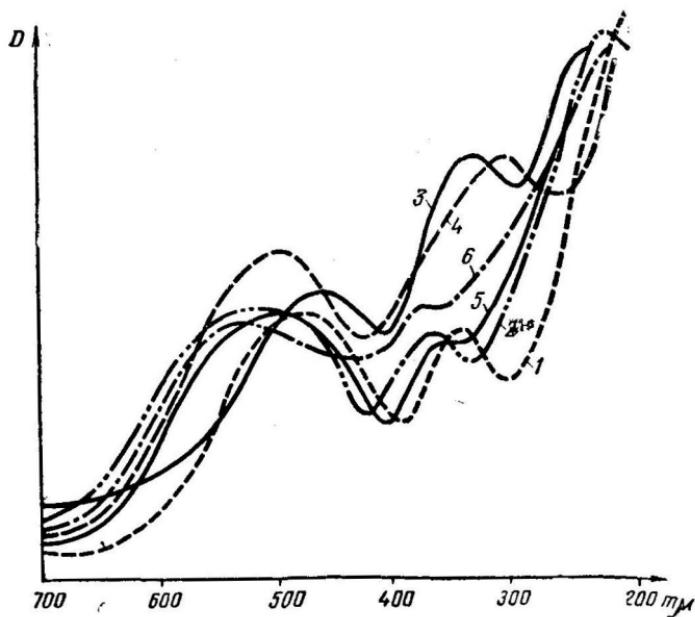


Рис. 60. Влияние природы винутрисферного заместителя на положение полосы поглощения. Спектры поглощения:

1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$; 3 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$;
4 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$; 5 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$; 6 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$

людается, если комплекс содержит девять электронов на d -орбите. Так, в комплексах двухвалентной меди предсказывают появление одной полосы поглощения. В состояниях максимальной мультиплетности следует ожидать одну полосу поглощения в видимой и прилегающих к ней областях у комплексов, образованных ионами с электронной конфигурацией d^4 и d^6 . Это и наблюдается у некоторых парамагнитных комплексов Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} , Co^{3+} .

С позиций теории кристаллического поля и теории молекуллярных орбит можно объяснить влияние природы аддендов на положение полосы поглощения в видимой области.

В гл. XIV упоминалось, что сила кристаллического поля характеризуется величиной Δ , называемой параметром расщепления. Различные по природе адденды создают кристаллическое поле, характеризующееся разной величиной Δ . Положение же полосы поглощения зависит от параметра Δ . Таким образом, при сравнении спектров поглощения комплексов, содержащих следующие адденды: I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , RCO_2^- , F^- , H_2O , NCS^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NH_3 , En , NO_2^- , CN^- , оказывается, что максимум полосы поглощения первого типа смещается в коротковолновую область при переходе от аддендов правой части ряда к аддендам левой части. Иллюстрацией этого служат рис. 59 и 60. Приведенный ряд (гипсохромный) справедлив для многих комплексов $\text{Cu}^{(II)}$, $\text{Co}^{(III)}$, $\text{Cr}^{(III)}$ и $\text{Ni}^{(II)}$. Однако часто имеет место отклонение от этого ряда.

Теория кристаллического поля позволяет объяснить смещение полос поглощения в длинноволновую область при увеличении порядкового номера центральных ионов — металлов одной подгруппы, даже при условии сохранения электронной конфигурации в комплексах с одними и теми же аддендами. Таковы соотношения в рядах $\text{Pd}^{(II)} - \text{Pt}^{(II)}$, $\text{Cu}^{(II)} - \text{Ag}^{(II)}$, $\text{Co}^{(III)} - \text{Rh}^{(III)}$, $\text{— Ir}^{(III)}$. Влияние природы центрального иона на положение полосы поглощения видно также из рис. 61.

На положение полосы поглощения, отвечающей $d - d$ -переходам электронов, оказывают влияние некоторые другие факторы, например явление изомерии. Введение в комплекс типа MA_6 иных аддендов, например аддендов В с образованием комплекса MA_4B_2 , приводит к искажению октаэдра, понижению его симметрии, а следовательно, к расщеплению электронных уровней. При этом увеличивается число полос поглощения. Действительно, часто менее симметричные *цис*-изомеры отличаются более сложным спектром поглощения. Иногда полосы поглощения в спектре *цис*-изомера смешены относительно полос поглощения *транс*-формы (табл. 83). Однако некоторые изомеры отличаются лишь интенсивностью полос поглощения, но не их положением.

Положение полос поглощения сильно зависит от величины заряда центрального иона, даже если эти элементы не относятся

к одной и той же подгруппе. Увеличение заряда комплекса при той же электронной конфигурации *d*-электронов приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновую часть спектра. Так, спектр $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ характеризуется полосой поглощения при $14\,000\text{ cm}^{-1}$, тогда как изоэлектронный комплекс $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ поглощает при $20\,000\text{ cm}^{-1}$.

Поглощение в ультрафиолетовой области, отличающееся высокой интенсивностью, происходит вследствие колебаний электро-

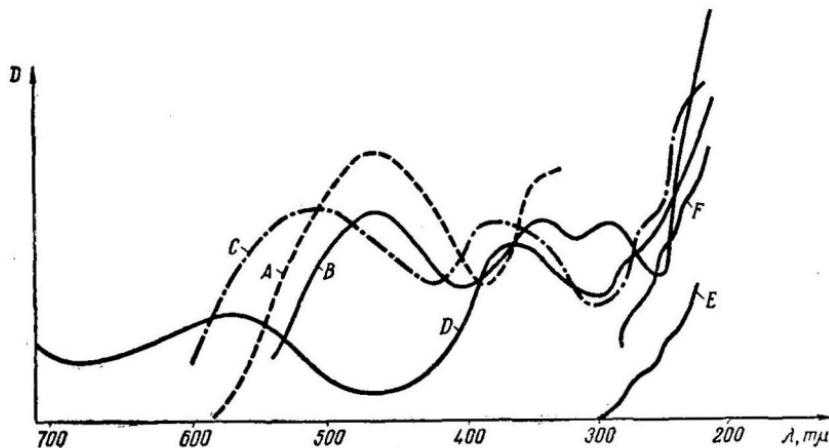


Рис. 61. Влияние природы центрального иона на положение полос поглощения комплексов:

A — $[\text{Co}(\text{En})_6]\text{Cl}_3$; B — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$; C — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; D — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$;
E — K_2BeF_4 ; F — K_2TiF_6

нов связи адденд — центральный ион. Существует мнение, что полосы в этом интервале длин волн относятся к так называемым спектрам *переноса заряда*. Перенос заряда может происходить от обладающего восстановительными свойствами центрального иона к адденду, характеризующемуся легкой окисляемостью, или от аддента-восстановителя к восстанавливющемуся центральному иону. Такого рода полосы найдены в пентаминкобальтигалиогенидах $\text{Co}^{(\text{III})}$, где осуществляется закономерное смещение полосы поглощения при $230\text{ m}\mu$ в область больших длин волн в ряду Cl^- , Br^- , I^- .

По-видимому, переносом заряда вызвано появление полос поглощения в результате образования ассоциатов типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2^+$.

Интересной особенностью многих комплексов, дающих полосы переноса зарядов, является разрушение их под действием света той длины волны, при которой наблюдается поглощение. Например, если $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ облучать светом с $\lambda=230\text{ m}\mu$ (в спектрах этих веществ присутствуют полосы в

этой области), то комплексы разрушаются с выделением I_2 , N_2 и восстановлением Co (III) до Co (II).

Спектры переноса зарядов определяются свойствами аддэнда и центрального атома. Рассмотрим, как зависит положение полос поглощения в ультрафиолетовой области от природы аддендов (знака и величины заряда, дипольного момента).

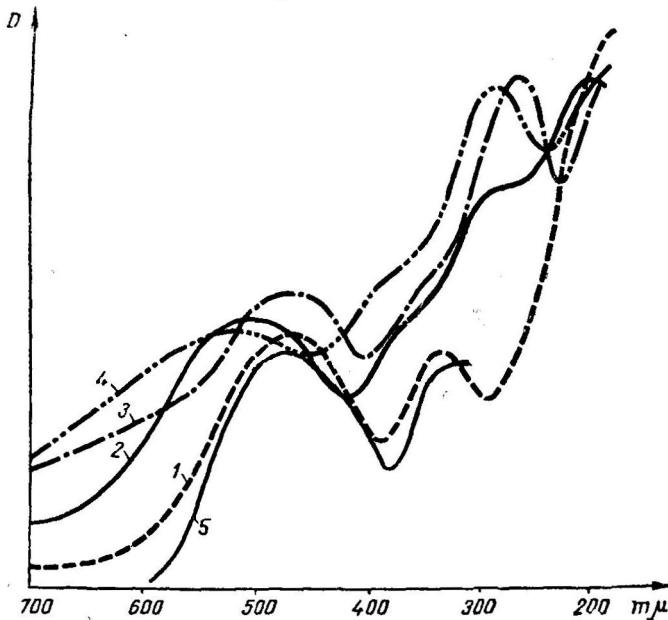
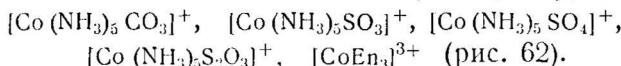


Рис. 62. Спектры поглощения соединений, аналогичных по составу и строению внутренней сферы:

- 1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$; 3 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^+$;
- 4 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$; 5 — $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$

Известно, что комплексы аналогичного типа характеризуются кривыми поглощения, близкими по виду, например,



А. В. Бабаевой, изучавшей спектры поглощения соединений двухвалентной платины, содержащих во внутренней сфере молекулы различных аминов (NH_3 , NH_2OH), был сделан вывод (рис. 63) о незначительном влиянии природы амина на характер абсорбционного спектра.

Замещение молекулы этилендиамина (например, в $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ или $[\text{Co}(\text{En}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$) на кислую группу ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) приводит к смещению полосы поглощения в более длинноволновую область (рис. 64).

Влияние геометрической изомерии на положение полос поглощения комплексов

Формула изомера	Полосы поглощения при	
	λ	$m\mu$
<i>цикло</i> -[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ⁺	238	327
<i>транс</i> -[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ⁺	255	356
<i>цикло</i> -[CoEn ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	240	325
<i>транс</i> -[CoEn ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	250	345

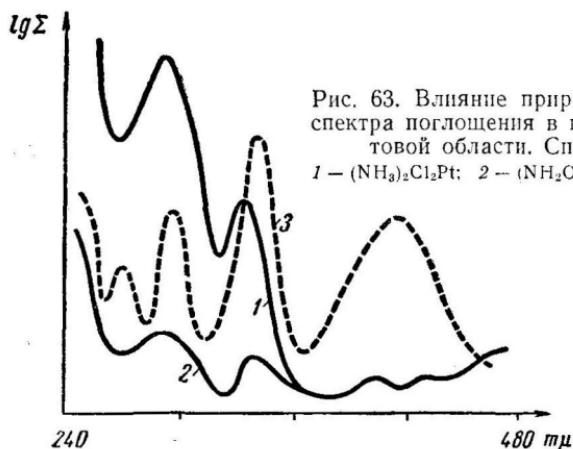


Рис. 63. Влияние природы амина на характер спектра поглощения в видимой и ультрафиолетовой области. Спектры поглощения:
1 — $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$; 2 — $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$; 3 — $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$

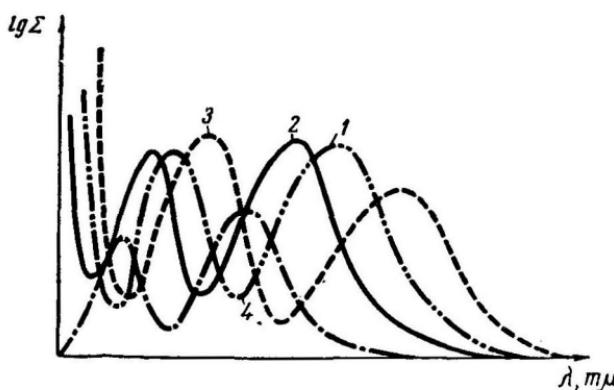


Рис. 64. Влияние замещения молекул этилендиамина оксалатогруппой на спектр поглощения соответствующих комплексов кобальта:

1 — $[\text{CrEn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$; 2 — $[\text{CrEn}_2\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$;
3 — $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; 4 — $[\text{CrEn}_3]^{3+}$

Из рис. 65 видно, что замена хлорогруппы на бромогруппу сопровождается смещением полосы поглощения также в длинноволновую область.

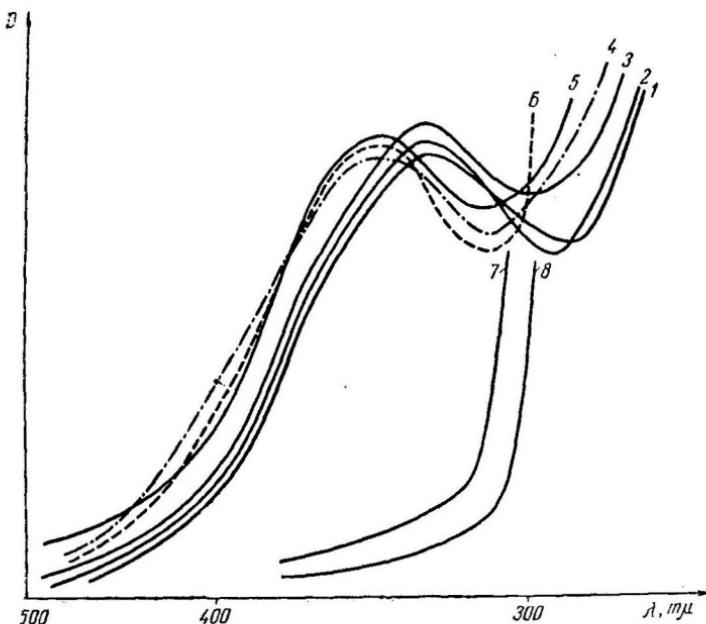


Рис. 65. Спектры бromo- и хлородинитрилопроизводных двухвалентной платины:

- 1 — $(C_6H_5CNCl)_2Pt$; 2 — $(C_6H_7CNCl)_2Pt$; 3 — $(C_6H_8CNCl)_2Pt$;
4 — $(C_6H_5CNBr)_2Pt$; 5 — $(C_6H_7CNBr)_2Pt$; 6 — $(C_6H_8CNBr)_2Pt$;
7 — $(C_6H_5CNBr)_2Pt$; 8 — $(C_6H_8CNCl)_2Pt$

Таблица 84

Величины дипольных моментов некоторых ароматических аминов

Формула амина	Дипольный момент, э.и. ст. ед.
$C_6H_5NH_2$	$1,51 \cdot 10^{-18}$
$n-C_6H_5NH_2$	$1,31 \cdot 10^{-18}$
$n-CH_3-C_6H_4NH_2$	$2,97 \cdot 10^{-18}$

Положение второй полосы абсорбции существенно может зависеть от величины дипольного момента заместителя. Согласно теоретическим представлениям Гартмана, основанным на электростатической модели, с уменьшением дипольного момента за-

местителя полоса поглощения должна смещаться в длинноволновую область. Это положение оказалось справедливым для некоторых комплексов платины, что ясно видно из табл. 83 и 84 и рис. 65, где приведены спектры поглощения и величины дипольных моментов координированных нитрилов.

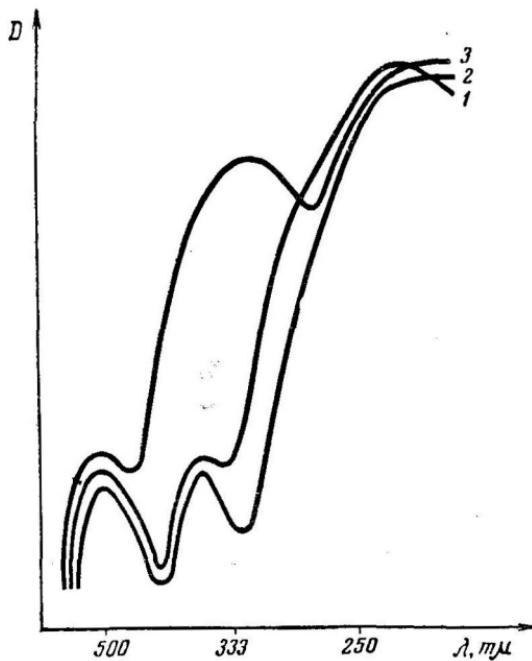


Рис. 66. Влияние дипольного момента заместителя на положение полос поглощения в спектре комплексов:

- 1 — $[\text{CoEn}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]^{2+}$; 2 — $[\text{CoEn}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$;
3 — $[\text{CoEn}_2n-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl}]^{2+}$

Однако известны случаи, когда такая зависимость между величиной дипольного момента заместителя и положением полосы поглощения отсутствует (рис. 66 и табл. 84). Например, дипольный момент некоторых ароматических аминов меняется в достаточно широких пределах, а положение полос поглощения, содержащих комплексы, остается постоянным.

Геометрическая изомерия также влияет на положение абсорбционной полосы второго типа. Так, в соединениях, содержащих *транс*-диацидокоординату, эта полоса смещена в сторону более высоких длин волн по сравнению с *цикло*-диацидосоединениями (см. табл. 83). Сравнивая спектры поглощения двух изомеров комплексных соединений, можно по положению максимума третьей полосы поглощения судить о строении соединения. Однако

влияние геометрической изомерии на характер спектра поглощения не всегда проявляется с такой четкостью, как это видно из табл. 83, 84.

А. В. Бабаевой было показано, что спектры изомеров ряда комплексных соединений двухвалентной платины отличаются лишь величиной оптической плотности, а положение полос поглощения растворов *цис*- и *транс*-изомеров почти совпадает (рис. 67).

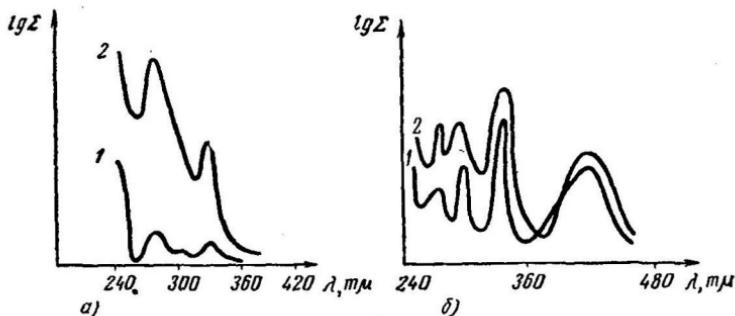


Рис. 67. Влияние геометрической изомерии на спектры поглощения комплексных соединений:

- a)* 1 — $(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pt}$, 2 — $(\text{NH}_3\text{Cl})_2 \text{Pt}$;
b) 1 — $(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2 \text{Pt}$, 2 — $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2 \text{Pt}$

Рассмотрение спектров поглощения в ультрафиолетовой области как спектров переноса зарядов дает возможность понять существующую зависимость между валентным состоянием центрального атома и положением максимума на кривой поглощения. В табл. 85 приведены значения длин волн, при которых наблюдается максимум поглощения у однотипных комплексных соединений.

Таблица 85
Влияние состояния окисления центрального иона
на положение полос поглощения

Формула комплекса	Положение полос поглощения $\lambda, \mu\text{м}$					
$K_4 [Cr(CN)_6]$			383	307	261	
$K_3 [Cr(CN)_6]$			374	280	269	
$K_4 [Co(CN)_6]$				316	287,5	267
$K_3 [Co(CN)_6]$				309	287	257
$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$	450	418	359			
$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	490	424	286			
$K_2\text{PtCl}_4$	470	392	328			
$K_2\text{PtCl}_6$	440	348	264			259

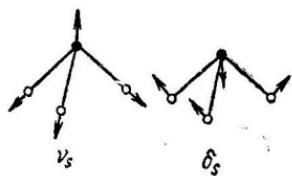
нений, содержащих центральный ион в разных степенях окисления. Из таблицы видно, что в большинстве случаев полосы поглощения соединений элементов высшей валентности смешены в область более коротких длин волн по сравнению с соединениями, содержащими тот же элемент в высшем валентном состоянии.

Как и следовало ожидать, на вид спектра существенное влияние оказывают и другие свойства центрального атома (например, заряд ядра). Сравнение однотипных соединений элементов с различным атомным номером показывает, что комплексы элементов одного и того же порядка с большим атомным номером характеризуются поглощением в области более коротких длин волн, чем элемент с меньшим порядковым номером.

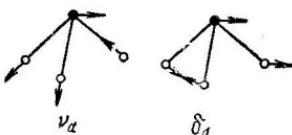
Спектры поглощения в инфракрасной области. Причиной поглощения веществ в инфракрасной области спектра служит колебательное движение атомов в молекуле, причем увеличение числа атомов в молекуле ведет к усложнению этого движения около положения равновесия. Установлено, что молекула, построенная из n атомов, должна испытывать $3n-6$ (для нелинейной молекулы) или $3n-5$ (для линейной молекулы) типов колебаний.

Типы колебаний молекулы аммиака:

симметричные
валентные деформационные

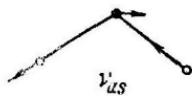


дважды вырожденные
валентные деформационные

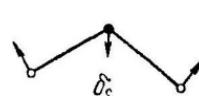
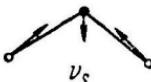


Типы колебаний молекулы воды:

асимметричные
валентные



симметрические
валентные деформационные



Молекула H₂O построена из трех атомов, расположенных в вершинах равнобедренного треугольника, поэтому она испытывает 3 ($3 \times 3 - 6$) типа колебаний. Два из этих видов колебаний сопровождаются периодическим изменением длии связей (ν_1 и ν_3) и называются *валентными колебаниями*, тогда как третий тип приводит к периодическому изменению угла H—O—H. Эти коле-

бания называются деформационными. Колебания ν_1 и ν_2 состоят в симметрии, эм искажении молекулы и поэтому называются симметричными. Колебания ν_3 происходят асимметрично и называются асимметричными.

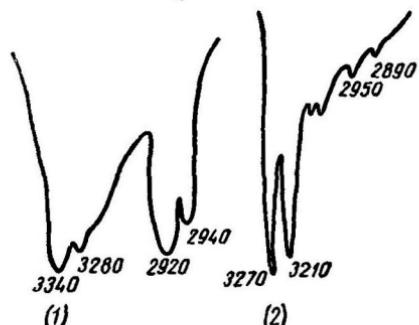


Рис. 68. Возрастание интенсивности полос N—H колебаний этилендиамина при координации. Поглощение вследствие колебаний:

- 1 — CH₂-группы в жидком этилендиамине (3340 — 3280 см^{-1});
- N H-группы в жидком этилендиамине (2920 — 2940 см^{-1});
- 2 — CH₂-группы в EnBr₂Pt (3270 — 3210 см^{-1})
- NH₃-группы в EnBr₂Pt (2950 — 2890 см^{-1})

Молекула NH₃ построена в виде пирамиды, в вершине которой находится атом азота, а в вершинах основания — атомы водорода. Типы колебаний, совершаемых атомами N и H около положений равновесия, представлены на рис. 68. Так как молекула NH₃ четырехатомна, то она должна одновременно участвовать в 6 ($3 \times 4 - 6$) типах колебаний. Колебания ν_2 и ν_4 — дважды вырожденные, поэтому наблюдается всего четыре, представленных на рис. 68, типа колебаний: ν_1 — симметричное валентное колебание NH, ν_2 — дважды вырожденное валентное колебание NH₃, ν_3 — симметричное деформационное колебание NH₃, ν_4 — дважды вырожденное деформационное колебание NH₃.

Каждый из типов колебаний молекул NH₃ и H₂O проявляется в определенной, довольно четко выраженной области: для H₂O

$$\nu_1 = 3652\text{ см}^{-1}, \quad \nu_3 = 3756\text{ см}^{-1}, \quad \nu_2 = 1515\text{ см}^{-1};$$

для NH₃

$$\nu_2 = 3415\text{ см}^{-1}, \quad \nu_1 = 3335\text{ см}^{-1}, \quad \nu_4 = 1631\text{ см}^{-1}, \quad \nu_3 = 933$$

и 956 см^{-1} , полоса расщеплена вследствие инверсии*.

Как правило, валентные колебания имеют по сравнению с деформационными более высокую частоту.

В общем случае некоторые из типов колебаний приводят к поглощению в инфракрасной области, другие — активны в спектрах комбинационного рассеяния. В случае NH₃ и H₂O все рассмотренные типы колебаний проявляются в инфракрасной области.

* В современной литературе для обозначения положения поглощения применяются частоты, измеряемые в единицах см^{-1} (обратные сантиметры), тогда как в более ранней литературе для характеристики положения полос поглощения употреблялись длины волн, измеряемые в микронах (μ). Переход от одних величин к другим возможен в соответствии с формулой $(\mu) \cdot (\text{см}^{-1}) = 10\,000$.

В результате координации свойства симметрии молекулы и характер колебаний в общем сохраняются, хотя молекула, ставшая аддендом в результате координации, претерпевает некоторые изменения. Частота вырожденного деформационного колебания NH_3 ν_4 мало изменяется как при переходе от комплексов одних металлов к другим, так и по сравнению с инфракрасным спектром некоординированной молекулы (в данном случае по сравнению с газообразным аммиаком). Иллюстрацией этого положения служит табл. 86, где сведены частоты колебаний NH_3 -групп в аминокомплексах некоторых металлов.

Таблица 86

Влияние природы центрального атома на положение полосы поглощения, соответствующей колебанию координированной молекулы аммиака

Формула вещества	Типы колебаний				Константа нестабильности комплекса
	валентные	вырожденные деформационные	симметричные деформационные	маятниковые	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$		1610	1158	650	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3337 3312	1610	1175	678	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3330 3280	1620	1314	757	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3320 3240	1600	1325	827	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$		1615	1285	732	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$		1610	1304	827	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$		1570	1350	850	
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$		1600	1290	724	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$		1600	1310	840	
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$		1620	1305	768	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$		1595	1315	850	
<i>транс</i> - $[(\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)]$		1614	1250	756	
<i>транс</i> - $[(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)]$		1605	1295	815	

На положение полосы поглощения, вызванной валентными колебаниями, влияет целый ряд факторов. При образовании координационной связи $\text{Me}-\text{N}$ электроны азота оттягиваются в сторону центрального атома Me . Поэтому прочность связи $\text{N}-\text{H}$ падает. Это ведет к уменьшению частот валентных колебаний ν_1 и ν_2 . В результате оттягивания электронов азота в сторону центрального иона Me и уменьшения прочности связи $\text{N}-\text{H}$ увеличивается дипольный момент NH_3 . Поэтому интенсивность полос соответствующих валентных колебаний ν_1 и ν_2 увеличивается.

Хорошим примером, иллюстрирующим изменение интенсивности полос в результате координации, служит рис. 66, в котором

сравниваются частоты валентных колебаний NH_2 - и CH_2 -группы координированного этилендиамина с колебаниями CH_2 и NH_2 в свободном этилендиамине. Вследствие координации $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ возрастает дипольный момент связи NH , что ведет к увеличению интенсивности поглощения, вызываемого колебаниями NH_2 .

Образование связи $\text{Me}\# \text{N}$ существенно сказывается на симметричных деформационных колебаниях NH_3 . Частоты, соответствующие симметричным деформационным колебаниям, сильно изменяются, как правило, увеличиваясь при комплексообразовании на $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

В спектрах поглощения соединений, содержащих комплексно связанный аммиак, имеются полосы, отсутствующие в инфракрасных спектрах некоординированного аммиака и отвечающие внешнему деформационному колебанию, сопровождающему изменение углов связи металл — азот — водород. Эти колебания называются маятниковыми колебаниями. Частоты маятниковых колебаний приведены также в табл. 86.

Положение полосы поглощения, соответствующей колебанию данной определенной группы изучаемого комплекса, зависит от природы связей центральный ион — адденд и, следовательно, определяется факторами, влияющими на характер этой связи.

Влияние природы центрального иона. По мере увеличения степени ковалентности связи центральный ион — адденд полосы поглощения смещаются. Наиболее чувствительны к изменению природы центрального иона маятниковые колебания, причем по мере усиления ковалентного характера связи центральный ион — адденд частота маятниковых колебаний увеличивается.

Частота симметричных деформационных колебаний также зависит от природы центрального иона, во внутренней сфере которого находится координированная группа. По мере возрастания ковалентного характера комплекса эти частоты повышаются. Поскольку характер связи в существенной степени связан с устойчивостью комплексов в растворе, то в ряде случаев отмечается соответствие между ходом изменения частот координированных групп и констант нестабильности комплексов в растворе. В табл. 87 приводятся этилендиаминовые комплексы ряда металлов, отличающиеся характером связи и устойчивостью, причем устойчивость и степень ковалентности связи уменьшаются в приведенном ряду сверху вниз. Из таблицы видно, что частоты маятниковых и деформационных колебаний NH_3 -группы закономерно уменьшаются. В том же порядке поникаются частоты колебаний связи металл — азот. Аналогичные соотношения наблюдаются у соединений, содержащих координированные нитро-группы. Например, в табл. 88 показаны полосы поглощения в инфракрасной области у соединений NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$,

$K_3[Co(NO_2)_6]$, $K_2[Pd(NO_2)_4]$, $K_2[Pt(NO_2)_4]$, $K_2[Pt(NO_2)_6]$, CH_3NO_2 . В этом ряду наблюдается увеличение ковалентного характера связи слева направо. В том же порядке в общем происходит повышение частот симметричных и асимметричных валентных колебаний. Деформационные колебания NO_2 -группы мало зависят от природы металла-комплексообразователя. Подобные соотношения наблюдаются, как это видно из табл. 89, в ряду одинаково построенных цианокомплексов ряда металлов.

Таблица 87

Влияние природы центрального иона на положение полос поглощения этилендиамина в этилендиаминовых комплексах различных металлов и сравнение с устойчивостью этих комплексов в растворе

Комплекс	$\lg K$	Типы колебаний	
		маятниковые	валентные
$[PtEn_2]^{2+*}$	—	780	583
$[RhEn_3]^{3+*}$	—	773	580
$[CoEn_3]^{3+}$	48,7	770	585
$[PdEn_2]^{2+**}$	—	750	573
$[CrEn_3]^{3+**}$	—	708	567
$[HgEn_2]^{2+}$	—	695	—
$[CuEn_2]^{2+}$	19,55	694	538
$[NiEn_3]^{2+}$	18,52	640	515
$[CoEn_3]^{2+}$	13,82	620	502
$[ZnEn_2]^{2+}$	10,37	598	478
$[CdEn_2]^{2+}$	10,20	599	478

* Одни из самых устойчивых комплексов.

** Константы устойчивости не определены, но комплексы характеризуются промежуточной устойчивостью между соответствующими соединениями коабльта (III) и ртути (II).

Влияние валентного состояния центрального иона. Повышение валентного состояния центрального иона способствует возникновению ковалентных связей. Поэтому по мере повышения заряда центрального иона полосы поглощения, соответствующие маятниковым и симметричным деформационным колебаниям координированной группы, смещаются в область более высоких волновых чисел. В табл. 90 сравниваются частоты валентных, деформационных и маятниковых колебаний NH_3 в аммиачных комплексах двух- и четырехвалентной платины, а также двух- и трехвалентного кобальта. Из таблицы видно, что ковалентным соединениям, содержащим металл в более высокой

степени окисления, соответствуют более низкие частоты валентных колебаний, а также более высокие значения частот симметричных деформационных и маятниковых колебаний. Дважды вырожденные деформационные колебания почти не зависят от валентности центрального иона. Сопоставление свойств других комплексов (табл. 91) также подтверждает сделанный вывод.

Таблица 88

**Волновые числа колебаний NO_2 в разных соединениях.
Связь между положением полосы поглощения и ковалентностью связи металла — адденд**

Комплекс	Типы колебаний			
	валентные $\nu_s(\text{NO})$	асимметричные $\nu_{as}(\text{NO})$	деформационные $\delta(\text{NO}_2)$	маятниковые $\rho(\text{NO}_2)$
NaNO_2	1325	1270	829	—
$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$	1325	1355	833	462
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1332	1381	—	—
		1396	834	630
		1374	827	—
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$	1340	1400	—	—
		1434	832	—
		1386	829	—
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$	1346	1410	833	637
		1436	840	613
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$	1335	1456	836	619
	1373	1486	—	—
CH_3NO_2	1582	1384	647	599 476

Влияние изомерии комплекса на характер спектра поглощения. В большинстве случаев спектры поглощения соединений *цис*-строения в инфракрасной области более сложные, чем спектры поглощения более симметричных *транс*-изомеров. Например, в инфракрасных спектрах кристаллических *цис*- $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2(\text{SCN})_2\text{Pt}$ обнаружено расщепление частот внутренних деформационных колебаний нитрогруппы по сравнению с *транс*- $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{SCN})_2\text{Pt}$. Подобные соотношения наблюдаются у многих диамминосоединений двух- и четырехвалентной платины (табл. 92). Однако в ряде случаев расщепления полос не наблюдается. Это имеет место, например, у изомеров $[\text{Co}(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{X}$. Причины отсутствия расщепления в каждом отдельном случае требуют детального исследования.

Влияние на спектр образования водородных связей. На положение полос поглощения может существенно

Влияние природы центрального атома на ИК-спектры цианокомплексов

Типы колебаний		Комплексы			
Координационное число 2 (линейные комплексы)					
Качательные, связи C—N		KAg(CN) ₂		KAu(CN) ₂	
		300		354	
Асимметрические валентные, связи M—C		390		427	
Валентные, связи C≡N		2140		2141	
					KHg(CN) ₂
					338
					441
					2195
Координационное число 4 (тетраэдрические комплексы)					
Качательные, связи C—N		K ₂ Hg(CN) ₄		K ₂ Cd(CN) ₄	
		234		245	
Асимметрические валентные, связи M—C		331		318	
Валентные, колебания связи C≡N		2151		2146	
					K ₂ Zn(CN) ₄
					315
					356
					2155
Координационное число 4 (плоские комплексы)					
Плоские качательные, связи C—N		K ₂ Ni(CN) ₄		K ₂ Pd(CN) ₄	
		298		280	
Неплоские деформационные, связи M—C		415		393	
Валентные, связи M—C		539		558	
Валентные, связи C≡N		2119		2142	
					KAu(CN) ₄
					286
					420
					597
					2195
Координационное число 6 (октаэдрические комплексы)					
Качательные, связи C—N		K ₃ Cr(CN) ₆	K ₃ Mn(CN) ₆	K ₃ Fe(CN) ₆	K ₃ Co(CN) ₆
		339	360	390	420
Валентные, связи M—C		459	481	510	563
Валентные, связи C≡N		2132	2120	2110	2127
					K ₃ Rh(CN) ₆
					386
					517
					2132
K ₄ Ru(CN) ₆					
Качательные, связи C—N		374		390	
Валентные, связи M—C		546		550	
Валентные, связи C≡N		2060		2050	
					K ₄ Fe(CN) ₆
					413
					585
					2050

Таблица 9

Влияние валентности центрального иона на положение полос поглощения координированного NH_3

Формула комплекса	Типы колебаний			
	валентные	вырожденные деформационные	симметричные деформационные	маятниковые
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		1579 1598	1378 1391	923 964 978
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$		1630 1562	1296 1328 1357 1380	841 890
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3080	1620	1325	827
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3130	1610	1158	635
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	3090	1590	1322	813
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	3080	1590	1165	634
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	3080	1600	1325	808
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	3220	1600	1190	622

Таблица 9г

Зависимость маятниковых, симметричных деформационных колебаний NH_3 от природы и состояния окисления центрального иона

Формула комплекса	Типы колебания	
	маятниковые	симметричные деформационные
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	827	1325
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	757	1314
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	678	1175
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	635	1158
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	850	1350
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	827	1304
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	732	1285
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	935	1355
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$	840	1310
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	727	1290

Таблица 92

Влияние изомерии на характер спектра в инфракрасной области

Формула комплекса	NH ₃			NO ₂				En	
	ρ (NH ₃)	δ_s (NH ₃)	δ_{as} (NH ₃)	ρ (NO ₂)	δ (NO ₂)	ν_s (NO)	ν_{as} (NO)	ν (NH ₃)	δ (NH ₂) ρ (NH ₂)
(NH ₃ NO ₂) ₂ ClPt	857	1346	1573	600	827	1296	1451		
	896				837		1472		
(NH ₃ Cl) ₂ (NO ₂) ₂ Pt			1567	576	830	1319	1443		
				621					
NH ₃ NO ₂ NH ₃ CINO ₂ ClPt	875	1353	1557	598	819	1274			
	889			604	836	1296	1455		
(NH ₃ NO ₂) ₂ (SCN) ₂ Pt	878	1336	1562	601	819	1306	1474		
	908	1357			830				
—	901	1336	1571	617	827	1325	1459		
327	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	787	1303	1538					
—		807	1390	1646					
—	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	822	1290	1540					
				1596					
				1643					
(NH ₃ Br) ₂ Pt	774	1294	1530						
	788	1308	1630						
(NH ₃) ₂ Br ₂ Pt	820	1288	1541						
			1594						
			1639						
(NH ₃ I) ₂ Pt	750	1276	1525						
	762	1290	1620						
(NH ₃) ₂ I ₂ Pt	815	1248	1536						
		1290	1630						

Формула комплекса	NH ₃			NO ₂				En	
	ρ (NH ₃)	δ _s (NH ₃)	δ _{as} (NH ₃)	ρ (NO ₂)	δ (NO ₂)	ν _s (NO)	ν _{as} (NO)	ν (NH ₃)	δ (NH ₂) ρ(NH ₂)
(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	775	1280	1554	557	832	1349	1417		
	801	1300	1651	590	839	1387	1460		
					855		1478		
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	630	1294	1560	630	830	1339	1419		
			1659			1386	1464		
K ₂ PtBr ₂ (NO ₂) ₂				649	830	1327	1400		
					836				
					840				
					849				
K ₂ Pt(BrNO ₂) ₂				649	827	1333	1397		
					834				
					839				
					848				
цик-[CoEn ₂ (NO ₂) ₂] NO ₃					827	1345	1428	3272	1617
					819			3239	1575
								3138	774
транс-[CoEn ₂ (NO ₂) ₂] NO ₃					827	1346	1428	3272	1610
					818			3103	714
									802

328

* Колебания:

ρ — маятниковые;

δ — деформационные;

δ_s — деформационные симметричные;δ_{as} — деформационные асимметричные;

ν — валентные;

ν_s — валентные симметричные;ν_{as} — валентные асимметричные.

влиять внутри- и межмолекулярное взаимодействие, например образование водородных связей.

Если водородсодержащая группа, например H_2O , OH^- или NH_3 , дает водородную связь, то естественно, что это скажется на типах и частотах колебаний этой группы. Возникновение водородной связи между $\text{R}-\text{A}-\text{H}$ и $\text{B R}-\text{A}-\text{H}\dots$ В приводит к изменению характеристик связи АН. Например, в результате Н-связеобразования происходит увеличение расстояния А—Н. Естественно, что вследствие этих причин частоты колебаний АН-группы будут сдвинуты по сравнению с соединениями, содержащими свободную АН-группу.

Волновые числа валентных колебаний АН: $\text{R}-\text{A} \leftarrow \text{H} \rightarrow \dots$ В уменьшаются, а интенсивность и ширина соответствующих полос увеличивается по сравнению с молекулой $\text{R}-\text{A}-\text{H}$, где отсутствуют водородные связи. Частота и интенсивность этой полосы существенно зависят от факторов, влияющих на Н-связеобразование, например температуры, кислотно-основных свойств примененного растворителя и др.

Полоса поглощения деформационных колебаний $\text{R}-\overset{\downarrow}{\text{A}}-\overset{\uparrow}{\text{H}}\dots$ В смещается в область более высоких волновых чисел по сравнению с молекулой $\text{R}-\text{A}-\text{H}$. Ширина и интенсивность этой полосы в результате образования водородной связи меняются не сильно.

Наличие ассоциатов $\text{R}-\text{A}-\text{H}\dots$ В приводит к появлению новых типов колебаний:

крутильных (неплоских) колебаний, изображающихся следующим образом: $\text{R}-\text{A}-\text{H} \odot \dots$ В, где значок \odot означает колебание атомов Н в плоскости, перпендикулярной рисунку;

валентных и деформационных колебаний вновь образавшейся связи Н...В.

Крутильные колебания проявляются в области $900-300 \text{ см}^{-1}$, тогда как валентные и деформационные колебания группы Н...В лежат в области частот ниже 200 см^{-1} и поэтому мало изучены*.

Таким образом, ИК-спектр некоординированной молекулы $\text{R}-\text{A}-\text{H}$, взаимодействующей с атомом В посредством водородной связи отличается от спектра свободной $\text{R}-\text{A}-\text{H}$. Приблизительно такие же изменения будут наблюдаться в результате Н-связеобразования в спектрах соединений, содержащих RAH во внутренней сфере.

* Молекула В, содержащая донор электронной пары, также претерпевает изменения в процессе образования водородных связей, однако эти изменения значительно меньше, чем выше рассмотренные. Так, при возникновении связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots$ полоса $\text{C}=\text{O}$ валентных колебаний сдвигается в область более низких частот.

Таблица 93

Влияние природы внешнесферного иона в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ на положение полос поглощения

X	Типы колебаний		
	валентные	деформационные	маятниковые
Cl	3070	1603 1325	818
Br	3120	1578 1318	797
I	3150	1590 1323	792
NO_3^-	3290	1618 Накладывается поглощение NO_3^- -иона	
	3200	1630 1352	803
ClO_4^-	3320		
	3240		

Таблица 94

Влияние растворителя на NH-валентные колебания комплексов MSal_2

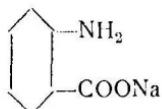
Комплекс	NH-валентные колебания		
	твердое состояние комплекса	раствор комплекса в хлороформе	раствор комплекса в пиридине
NiSal_2	3302	3336	3341
CuSal_2	3313	3346	
ZnSal_2	3213	3350	
FeSal_2	3297	3327	

Таблица 95

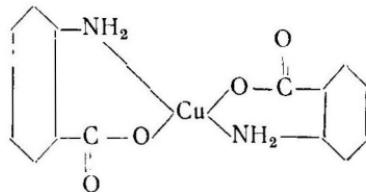
Влияние растворителя на Be — O-и Be — N-валентные колебания в комплексе $\text{Be}(\text{N} — \text{Sal})_2$

Комплекс	Валентные колебания		Состояние комплекса
	Be — O	Be — N	
$\text{Be}(\text{N} — \text{Sal})_2$	870	920	Твердое состояние
	870	921	Раствор в хлороформе

Например, в антракарбоксилатном натрии присутствуют водородные связи между водородом аминогруппы и кислородом карбоксила:



Во внутрикомплексном соединении меди с антраксиловой кислотой:



водородные связи существенно изменены по сравнению с антрациллатом натрия вследствие наличия координационных связей Cu—N, поэтому частоты валентных колебаний N—H сдвинуты в сторону более длинных волн.

Учитывая образование водородных связей, в ряде случаев удается объяснить влияние природы внешнесферных ионов на положение полос поглощения (табл. 93).

Как правило, под действием внешнесферного заместителя происходит несильное изменение в положении полос поглощения в ИК-спектре. Однако, если внешнесферный ион имеет тенденцию к H-связеобразованию с аддендом, то такого рода взаимодействие неминуемо скажется на характере колебаний внутрисферной группы, что в свою очередь ведет к смещению полосы поглощения. Так, в ряду ClO₄⁻, NO₃⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻ слева направо увеличивается тенденция к образованию водородных связей. В соответствии с этим уменьшаются частоты валентных колебаний NH.

Влияние растворителя на инфракрасный спектр проявляется по-разному. Чаще всего спектры вещества в твердом состоянии сложнее, чем в растворе; расщепление линий в кристаллическом веществе по сравнению с раствором в большинстве случаев объясняют наличием в кристаллическом состоянии межмолекулярного взаимодействия, причиной которого служит то, что в узлах кристаллической решетки находятся ионы, а не нейтральные молекулы. Это явление аналогично расщеплению линий в спектре вещества под действием электростатического поля. Кроме расщепления линий, часто отмечают их смещение в растворе, например, у комплексов M(Saldim)₂. Сдвиг линий, соответствующих колебаниям в растворе по сравнению с положением линий кристаллического образца, по-видимому, обусловлено образованием в твердом состоянии водородных связей. В случае, если образования водородных связей не наблюдается, полосы могут оставаться не смещенными. Это, например, имеет место у ди(N-метилсализилальдимино)бериллия (табл. 94, 95).

Влияние природы внутрисферных заместителей на ИК-спектр. Влияние природы внутрисферных заместителей на характер поглощения в инфракрасной области оказывается очень сложным образом. В табл. 96 сопоставлены

частоты маятниковых и деформационных колебаний ацидопентамминосоединений кобальта (III). Соединения перечислены в порядке увеличения частот маятниковых колебаний, изменяющихся в наибольшей степени при переходе от одного аддента к другому. Частоты вырожденных и симметричных деформационных колебаний меняются в этом ряду несильно.

В ряду *цис*-диаминосоединений Pt (II), $(\text{NH}_3\text{X})_2\text{Pt}$, где X — Cl, SCN, NO₂, Br, I, частоты маятниковых колебаний NH₃-группы существенно сдвигаются в ряду



Таблица 96

Влияние природы внутрисферных групп на положение полос поглощения координированного аммиака

Формула комплекса	Типы колебаний		
	деформационные вырожденные δNH_3	деформационные симметричные δNH_3	маятниковые ρNH_3
[Co(NH ₃) ₅ OH] Br ₂	1620	1303	806
[Co(NH ₃) ₅ CO ₃] NO ₃	1603	1305	830
[Co(NH ₃) ₅ SO ₄] Cl	1615	1315	830
[Co(NH ₃) ₅ Br] Br ₂	1590	1312	832
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O] Cl ₃	1620	1325	835
[Co(NH ₃) ₅ Cl] Br ₂	1600	1310	840
[Co(NH ₃) ₅ ONO] Cl ₂	1620	1320	845
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂] Cl ₂	1595	1315	850
[Co(NH ₃) ₅ NO ₃] Cl ₂	1600	1315	855

По-видимому, в этом ряду слева направо происходит ослабление ковалентного характера связи Pt—NH₃ под влиянием *транс*-аддента X на NH₃Pt—X координате. Этот ряд не полностью совпадает с рядом трансвлияния аддендов в соединениях двухвалентной платины; это обусловлено тем, что исследование трансвлияния аддендов проводилось в водном растворе, а изучение спектров поглощения — у твердых веществ. Присутствие же молекул растворителя существенно влияет на состояние комплекса.

Рассматривая влияние природы внутрисферного заместителя следует учитывать, что характер поглощения существенно зависит от того, посредством какого атома связан данный аддент с центральным ионом. Например, NO₂-группа может осуществлять связь с Cr (III) и Co (III) через азот с образованием многочисленных нитрокомплексов или через кислород, давая изоксантосоли, например [Co(NH₃)₅ONO](NO₃)₂. Спектры двух комплексов [Co(NH₃)₅ONO](NO₃)₂ и [Co(NH₃)₅NO₂](NO₃)₂ существенно

различны. Для соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]Cl_2$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]Cl_2$ характерно появление интенсивной полосы в области 1050—1040 cm^{-1} , отсутствующей у соответствующих нитропроизводных.

Присутствие в комплексе мостиковых групп вызывает смещение поглощения по сравнению с внутрисферной группой, связанной только с одним атомом металла. Соответствующие данные для немостиковой и мостиковой групп приведены в табл. 97.

Таблица 97

Сравнительная характеристика нитрокомплексов и соединений, содержащих мостиковую NO_2 -группу

Состояние NO_2 -группы	Типы колебаний, cm^{-1}			
	антисимметричные валентные $\nu_{as}(\text{NO})$	симметричные валентные $\nu_g(\text{NO})$	деформационные $\delta(\text{NO}_2)$	маятниковые $\rho(\text{NO}_2)$
Немостиковая координированная NO_2 -группа	~1400	~1300	~800	~600
Мостиковая NO_2 -группа	~1500	~1200	~500	Поглощение отсутствует

Таблица 98

Влияние изотопного состава адденда на характер поглощения в инфракрасной области

Изотопный состав NO_2 -группы	Типы колебаний, cm^{-1}		
	симметричные валентные	антисимметричные валентные	деформационные
$\text{NaN}^{14}\text{O}_2$	1325	1270	829
$\text{NaN}^{15}\text{O}_2$	1306	1243	824

Говоря о природе внутрисферных групп, следует отметить важную закономерность, позволяющую в ряде случаев делать безошибочное отнесение полос поглощения. Изменение изотопного состава адденда существенно влияет на характер колебаний отдельных частей адденда, что ведет к смещению полосы поглощения (табл. 98, 99, 100). Например, замена протона на дейтерий в NH_2 -группах этилендиамина приводит к понижению частоты колебаний $\text{N}-\text{H}$.

Аналогичным образом частоты колебаний ND в ND_3 ниже, чем NH в NH_3 , что приводит к уменьшению частоты $\text{N}-\text{H}$ -валентных колебаний. Маятниковые колебания наименее чувствительны к изменению природы внешнесферного иона. Частоты

Таблица 99

Волновые числа NH_2 -и ND_2 -валентных и деформационных колебаний
в дейтерированном и недейтерированном $[\text{CoEn}_3] \text{X}_3$

Валентные колебания						Деформационные колебания					
X=Cl			X=SCN			X=Cl			X=SCN		
N—H	N—D	NH/ND	N—H	N—D	NH/ND	N—H	N—D	NH/ND	N—H	N—D	N—H/N—D
3215	2396	1,34	3175	2381	1,36	1159	962	1,21	1152	961	1,20
3086	2288	1,35	3077	2252	1,37	1125	947	1,19	1129	934	1,21
1585	1181	1,34	1582	1166	1,36	1005	866	1,16	1015	840	1,19
1555	1152	1,35	1538			781	660	1,19	1005	800	1,19
										666	1,19

Таблица 100

Волновые числа ND_2 -и NH_2 -валентных колебаний в дейтерированном и недейтерированном *транс*- $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{X}$

Валентные колебания						Деформационные колебания					
X=Cl			X=SCN			X=Cl			X=SCN		
N—H	N—D	NH/ND	N—H	N—D	NH/ND	N—H	N—D	NH/ND	N—H	N—D	NH/ND
3250	2439	1,33	3247	2245	1,33	1120	961	1,17	1110	950	1,18
3165	2410	1,31	3190	2375	1,34	1110	935	1,18	1008	855	1,18
3077	2273	1,35	3120	3209	1,35	1004	847	1,19	993	821	1,21
1591	1176	1,35	1,585	1176	1,35	994	812	1,22	798	671	1,19

маятниковых колебаний в этом ряду увеличиваются. Аналогичные соотношения наблюдаются и для некоторых других соединений.

На положение полос поглощения оказывает влияние и общий заряд комплекса, что видно из табл. 101, хотя проследить влияние этого фактора трудно, так как он перекрывается действием других причин.

При исследовании многочисленных комплексов установлены некоторые области, в пределах которых должно проявляться поглощение данных групп. Таким образом, зная состав комплекса, можно ориентировочно судить о том, каким группам следует приписать поглощение при данной частоте. Однако этот метод не дает возможности делать окончательные выводы относительно происхождения полос поглощения.

При исследовании спектров поглощения полезным оказывается проводить исследование комплексов, отличающихся только изотопным составом аддендов. Например, при дейтерировании $[(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Co}]X$ смещаются все полосы, отвечающие колебаниям NH_3 -группы, и остаются несмешенными полосы, соответствующие NO_2 -группам, что существенно облегчает отнесение полос поглощения.

Наиболее достоверные результаты получаются при рассмотрении симметрии подлежащей исследованию молекулы, вывода из свойств симметрии типов колебаний и количества полос поглощения, активных в инфракрасной области и в спектрах комбинационного рассеяния, составления и решения векового уравнения.

Рассмотрим некоторые из практических задач, которые могут быть решены в результате изучения ИК-спектров поглощения:

Таблица 101

Зависимость маятниковых колебаний от заряда комплекса

Формула комплекса	Типы колебаний		
	вырожденные деформационные колебания	симметричные деформационные	маятниковые
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	1620	1325	827
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	1595	1315	850
<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_2$	1620	1300	840
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$	1630	1290	815
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	1630	1265	790
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	1570	1350	850
<i>транс</i> - $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}$	1605	1295	815

1. Если адденд способен к изомеризации (например, ацетил-ацетон, существующий в двух формах: $\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\mid}{\text{CH}}=\overset{\mid}{\text{C}}-\text{CH}_3$

и $\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}}-\text{C}-\text{CH}_3$), то на основании спектров поглощения

в инфракрасной области можно судить о строении координированной группы.

Так, в спектрах соединений, содержащих $\text{C}=\text{O}$ -группу, существует полоса поглощения при $1710-1730 \text{ см}^{-1}$. В комплексных ацетилацетонатах ряда металлов (Be, Mg, Al, Sc, Sm, Cr, Fe (III), Co (III), Co (II), Cu (II), Zn) эта линия отсутствует. Это подтверждает предположение о циклическом строении комплексных ацетилацетонатов (см. гл. III), содержащих енольную форму ацетилацетона.

2. Можно сделать вывод относительно координационной емкости полидентатных аддендов. Так, этилендиамминтетрауксусная кислота в координационных соединениях может занимать четыре, пять и шесть координационных мест. Спектр свободной этилендиамминтетрауксусной кислоты содержит линию при 1697 см^{-1} , характеризующую структуру из четырех COOH -групп, ассоциированных посредством водородной связи. Исследование спектров поглощения двух соединений $\text{Na}[\text{Co}(\text{ЭДТА})\text{Br}]$ и $\text{Na}[\text{Co}(\text{ЭДТА})\text{NO}_2]$ (ЭДТА занимает 5 координационных мест, а шестая COO -группа соединена с протоном) показало наличие в спектрах двух полос поглощения при 1628 и 1723 см^{-1} и 1635 и 1740 см^{-1} . Первая из этих полос, отвечает валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ координированной COO -группы, а вторая — валентным CO колебаниям COOH -группы. Соединение, содержащее шести-координационную ЭДТА, $\text{Na}[\text{Co}(\text{ЭДТА})]$ дает только одну полосу поглощения при 1638 см^{-1} . В спектре соединения $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{ЭДТА}-\text{H})\text{X}]$ содержится две полосы при 1638 и 1600 см^{-1} . Последняя полоса отвечает валентным колебаниям некоординированной COO -группы.

3. Изомерия комплексных соединений. Равличные по своему строению геометрические изомеры *цикло*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ и *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ характеризуются различными спектрами поглощения в инфракрасной области.

4. На основании спектров поглощения можно сравнивать прочность связей центральный ион — адденд в комплексных соединениях с различными центральными атомами.

Так, сравнение инфракрасных спектров некоторых олефиновых соединений платины и серебра показало, что частоты, отвечающие валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$, в случае платиновых комплексов смещены по сравнению с некоординированными олефинами в большей степени, чем в случае олефиновых соединений

серебра. Это можно объяснить наличием более прочной связи центральный ион — молекула олефина в олефиновых соединениях платины (II).

5. По спектрам поглощения в инфракрасной области судят о пространственном расположении аддента около центрального иона. Так, при изучении спектров поглощения олефинов было показано, что в олефиновых соединениях двойная связь сохраняется и при координации располагается симметрично.

§ 6. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно, что следствием движения электрического поля является возникновение магнитного поля.

Между намагниченностью (измеряемой величиной момента, действующего на помещенное в магнитное поле тело и стремящегося повернуть его вдоль направления силовых линий), напряженностью магнитного поля и плотностью потока силовых линий внутри образца существует следующая зависимость:

$$B = H + 4\pi I,$$

где I — намагниченность; H — напряженность магнитного поля; B — интенсивность магнитного поля внутри образца

$$\frac{B}{H} = 1 + \frac{4\pi I}{H}.$$

Величина $\frac{B}{H} = \mu$ называется *магнитной проницаемостью* вещества, а $I/H = \kappa$ известна как *магнитная восприимчивость* единицы объема, т. е.

$$\mu = 1 + 4\pi\kappa.$$

Величина κ измеряет восприимчивость одного кубического сантиметра вещества. Кроме этой величины, употребляют понятие *удельной восприимчивости* $\chi_r = \frac{\kappa}{d}$ (d — плотность) и *молекулярной восприимчивости*

$$\gamma_m = \kappa \cdot v_{mol} = \chi_r \cdot M,$$

где v_{mol} — молярный объем вещества; M — его молекулярный вес.

Если κ (и χ соответственно) < 0 , то вещества называют *диамагнитными*, а если > 0 , то *парамагнитными*. Наконец, если у парамагнитных веществ κ (и χ соответственно) значительно больше нуля, то вещества называются *ферромагнитными*. В соответствии со значением κ или χ изменяется поведение веществ в магнитном поле.

Так как в магнитном поле намагниченность диамагнитных веществ меньше, чем в вакууме, диамагнетики выталкиваются из магнитного поля. Вследствие более высокой намагниченности парамагнетиков по сравнению с вакуумом последние втягиваются магнитным полем. Диамагнетизм присущ всем веществам, а парамагнетизмом характеризуются соединения переходных элементов.

Возникновение диамагнетизма упрощенно можно представить следующим образом. Пусть в магнитное поле перпендикулярно направлению силовых линий вносят замкнутый контур. При движении контура в нем возникает э. д. с., что приводит к циркуляции тока в проводнике. Последнее служит причиной появления вокруг контура магнитного поля, противоположного по направлению магнитному полю, в который внесен контур. Вследствие того, что контур обладает конечным сопротивлением, индуцированный в контуре ток постепенно затухает.

Подобным образом схематически можно представить возникновение магнитного поля, вызванного движением электронов по орбите (аналогия с контуром), вокруг атомных ядер. При внесении вещества в магнитное поле индуцируется магнитное поле, противоположное по направлению полю, в которое вносят проводник.

Происхождение парамагнетизма связано с присутствием в молекулах веществ неспаренных электронов, которые вследствие вращения вокруг оси обладают магнитным моментом. Получаемая на опыте величина магнитной восприимчивости представляет собой суммарный эффект диа- и парамагнетизма. Поскольку диамагнетизм веществ выражен слабее, чем пара- и тем более ферромагнетизм, то в пара- и тем более ферромагнетиках им пренебрегают. Орбитальный магнетизм (т. е. магнетизм, вызванный движением электронов по орбитам) считают скомпенсированным.

Для оценки диамагнитной восприимчивости парамагнитных веществ можно также пользоваться следующим приемом.

На основании изучения диамагнитной восприимчивости диамагнитных веществ было установлено, что

$$\chi_M = \Sigma n_A \chi_A + \lambda,$$

где n_A — число атомов с восприимчивостью χ_A в молекуле; λ — структурная поправка.

χ_A не является теоретической восприимчивостью изолированного атома, а представляет собой чисто эмпирическую величину, выведенную из измеренных восприимчивостей. Постоянная для Cl, например, равна половине молярной восприимчивости Cl₂. Молярная восприимчивость бромистого этила C₂H₅Br находится из выражения

$$2\chi_C + 5\chi_H + \chi_{Br} + \lambda_{C-Br} = -53,1 \cdot 10^{-6}.$$

Поправки вводятся на цикл, на связь углерод — галоген, на двойную, тройную связь и т. д.

Оказалось, что если вместо молярной диамагнитной восприимчивости атомов использовать величины молекулярной диамагнитной восприимчивости ионов, то полученные данные приблизительно совпадают с опытными. Рассчитанные таким образом величины магнитной восприимчивости некоторых ионов приведены в табл. 102.

Таблица 102

**Диамагнитная восприимчивость ($\chi_{\text{и}}$)
некоторых ионов**

Ионы	$\chi_{\text{и}}, D$
Cl^-	$23,4 \cdot 10^{-6}$
Br^-	$34,6 \cdot 10^{-6}$
I^-	$50,6 \cdot 10^{-6}$
NO_3^-	$18,9 \cdot 10^{-6}$
K^+	$14,9 \cdot 10^{-6}$
Na^+	$6,8 \cdot 10^{-6}$
NH_4^+	$13,3 \cdot 10^{-6}$

Пользуясь значениями диамагнитной восприимчивости, можно вычислить диамагнитную восприимчивость соответствующих солей. В случае ковалентных комплексов диамагнитная восприимчивость, вычисленная как сумма ионных восприимчивостей, значительно отличается от результатов измерений.

Однако Я. К. Сыркиным и В. И. Беловой была выполнена интересная работа по вычислению связевых диамагнитных восприимчивостей. Оказалось, что для соединений Pt (II), Pt (IV) и Pd (II) при переходе от одних комплексов к другим сохраняется постоянство связевых восприимчивостей. В табл. 103 приведены определенные В. И. Беловой величины связевых восприимчивостей и вычисленные из этих данных величины магнитной восприимчивости некоторых комплексов платины. Для сравнения в той же таблице даны экспериментально найденные значения магнитной восприимчивости этих же комплексов.

Магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость диамагнитных веществ не зависят ни от напряженности внешнего поля, ни от температуры.

Магнитная восприимчивость парамагнитных веществ не зависит от напряженности поля, но довольно сильно изменяется с температурой по закону Кюри:

$$\chi = \frac{K}{T},$$

где K — постоянная.

Величины связевой диамагнитной восприимчивости ($\chi_{\text{св}}$) и вычисленные на их основе значения диамагнитной восприимчивости комплексов ($\chi_{\text{комп}}$)

$\chi_{\text{св}}$	Формула комплекса	$\chi_{\text{комп}}$	
		найдено	вычислено
Pt (II) — Cl 29,0	K ₂ PtCl ₄	146,2	144,8
	(NH ₄) ₂ PtCl ₄	141,7	141,6
Pd (II) — Cl 25,3	K ₂ PdCl ₄	132,3	
	(NH ₄) ₂ PdCl ₄	126,7	
Pt (II) — NH ₃ 10,3	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O	147,2	140,8
Pd (II) NH ₃ 16,0	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O	123,0	
	<i>транс</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	99,4	98,4
	<i>транс</i> -Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	83,6	82,6
	K ₂ PtCl ₆	177,5	177,4
	(NH ₄) ₂ PdCl ₆	173,6	174,2
	(NH ₃) ₆ PtCl ₄	209,1	205,2
	(NH ₃) ₅ CIPt(NO ₃) ₃	175,1	174,3
	(NH ₃) ₅ CIPtCl ₃	188,3	187,8
	(NH ₃) ₄ Cl ₂ PtCl ₂	166,1	170,4
	(NH ₃) ₃ Cl ₃ PtCl	152,5	153
	(NH ₃) ₂ Cl ₄ Pt	134,3	135,6
	(NH ₃ Cl) ₂ Cl ₂ Pt	134,3	135,6
	(KPtNH ₃ Cl) ₅	159,5	156,5

Эта зависимость объясняется следующим образом. Каждая молекула парамагнитного вещества обладает постоянным магнитным моментом. Однако в отсутствии магнитного поля результирующий момент тела равен нулю вследствие хаотического движения молекул. При условии наложения магнитного поля происходит ориентация молекул в поле. При повышении температуры хаотическое движение молекул усиливается, т. е. ориентация молекул нарушается.

В случае ферромагнитных веществ зависимость χ от H имеет еще более сложный вид. При низких температурах магнитная восприимчивость мало зависит от температуры, но при повышении температуры до некоторого определенного значения магнитная восприимчивость резко падает.

Измерение магнитной восприимчивости проводится несколькими методами. Суть их состоит в том, что измеряют силу, при-

ложеннюю к образцу при условии, что магнитное поле на одном конце образца обладает высокой интенсивностью, тогда как интенсивность в другом конце образца незначительна. Магнитная восприимчивость вещества определяется экспериментально и связана с магнитным моментом следующим соотношением:

$$\chi_M = N\alpha + \frac{N\mu^2}{3kT},$$

где N — число Авогадро; α — молярная диамагнитная восприимчивость вещества; k — постоянная Больцмана, μ — магнитный момент.

При условии, что орбитальный магнетизм скомпенсирован, вычисленный из этой формулы магнитный момент μ можно связать с количеством неспаренных электронов посредством только «спиновой» формулы:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)},$$

где n — количество неспаренных элементов.

За единицу измерения магнитного момента принята величина $eh/4\pi m = \mu_0 = 9,17 \cdot 10^{-21}$ гаусс/см³, называемая *магнетоном Бора*, где e — заряд электрона, m — его масса, h — постоянная Планка. Магнетон Бора равен магнитному орбитальному моменту p -электрона.

Использование измерения магнитной восприимчивости комплексных соединений для выяснения их строения. На основании величины магнитного момента комплекса можно судить о пространственной конфигурации этого комплекса.

Рассмотрим интерпретацию магнитных измерений с позиций, предложенных Полингом *.

Известно, что наблюдается следующий порядок заполнения орбит: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, а количество орбит каждого типа составляет: s — 1 орбита, p — 3 орбиты, d — 5 орбит, f — 7 орбит. На каждой из перечисленных орбит в соответствии с принципом Паули может находиться один или два электрона. Последнее возможно, если спины электронов антипараллельны. Электроны могут находиться по два на устойчивых орбитах, однако если есть несколько незанятых орбит одного энергетического уровня, то спины электронов становятся параллельными; электроны распределяются на максимальном количестве орбит.

* Принципиально говоря, возможна трактовка данных магнетохимических измерений с позиций теории кристаллического поля или методом молекулярных орбит. Однако такое рассмотрение трудно и громоздко вследствие необходимости привлечения математического аппарата.

Предпосылками для образования двух электронных связей служат наличие устойчивой орбиты для каждого из атомов, между которыми осуществляются связь, и наличие у спариваемых электронов антипараллельных спинов.

Образованные таким образом связи носят существенно ковалентный характер и отличаются определенной направленностью в пространстве. В зависимости от типов орбит, на которых находятся электроны, образующие связь, эта направленность может быть различной.

Распределение электронной плотности будет симметричным по отношению к направлению связи, если она осуществляется электронами *s*-оболочки, как это наблюдается в молекуле водорода.

Связи, образованные *p*-электронами, обычно направлены под прямыми углами, а образованные в результате взаимодействия электронов на *s*- и трех *p*-орбитах направлены от центра тетраэдра к его вершинам (*sp*³-связи) (см. табл. 72).

Связи лежат в одной плоскости и направлены по диагоналям квадрата, если в их образовании принимают участие электроны, находящиеся на одной *s*-, двух *p*- и одной *d*-орбите. Так как одна из трех *p*-орбит используется в комбинации, не являющейся связью, то такие связи называются *sp*²*d*-связями.

Четыре связи, образованные электронами одной *s*-, трех *p*- или трех *d*-орбит (*sp*³- или *sd*³-связи), направлены к вершинам тетраэдра.

Если шесть связей осуществляется электронами *s*-, всех *p*- и двух *d*-орбит, то возможна октаэдрическая направленность связей (*d*²*sp*³-связи).

Примеры соответствующих типов соединений приведены в табл. 104 *.

В случае парамагнитных веществ магнитный момент, вычисленный из данных по измерению магнитной восприимчивости, связан с количеством неспаренных электронов формулой

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}.$$

Учитывая распределение электронов данного центрального атома и адденда и результаты измерения магнитной восприимчивости, можно решить, какие из электронов и на каких орбитах принимают участие в образовании ковалентных связей. На основании этого можно подтвердить или отвергнуть приписываемую комплексу структуру. Для никеля (II), например, характерно координационное число четыре, которое может осуществляться в тетраэдрической или плоской ковалентной структурах.

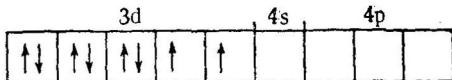
* Tyson, Adams. J. Am. Chem. Soc. **62**, 1228 (1940).

Таблица 104

Магнитные моменты некоторых внутрикомплексных соединений меди, никеля и кобальта

Комплекс	Измеренное значение магнитного момента	Наиболее близкое теоретическое значение μ и соответствующее число неспаренных электронов	Возможные варианты заполнения орбит и соответствующие конфигурации						
	1,9	1,73; 1	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>собственные электроны</td> <td>электроны коор- динационной свя- зи</td> <td>или</td> </tr> </table>				собственные электроны	электроны коор- динационной свя- зи	или
собственные электроны	электроны коор- динационной свя- зи	или							
	1,9	1,73; 1	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>или</td> <td>dsp2 плоская</td> <td></td> </tr> </table>				или	dsp2 плоская	
или	dsp2 плоская								
	3,1	2,83; 2	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>или</td> <td>sp3 тетраэдри- ческая</td> <td></td> </tr> </table>				или	sp3 тетраэдри- ческая	
или	sp3 тетраэдри- ческая								
	~ 0	$\sim 0; 0$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>*</td> <td>dsp2 плоская</td> <td></td> </tr> </table>				*	dsp2 плоская	
*	dsp2 плоская								
	4,5	3,88; 3	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>sp3 тетраэдри- ческая</td> <td></td> </tr> </table>					sp3 тетраэдри- ческая	
	sp3 тетраэдри- ческая								

Схема строения электронных оболочек иона Ni^{2+} имеет вид:



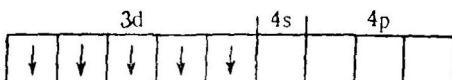
Такому распределению электронов соответствует вычисленный по приведенной выше формуле магнитный момент 2,8 магнетона Бора. В комплексах, содержащих два неспаренных электрона и обладающих магнитным моментом, близким к величине 2,8 могут принимать участие в образовании связей только одна s - и три p -орбиты с образованием sp^3 -связей, направленных к вершинам тетраэдра. Если же два неспаренных электрона иона Ni^{2+} спарятся и освободят одну $3d$ -ячейку, то станет возможно образование плоско построенных комплексов с dsp^2 -связями. Такой комплекс должен обладать нулевым магнитным моментом.

Измерение магнитной восприимчивости тетрацианокомплекса $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ показывает, что он диамагнитен, т. е. обладает плоским строением и следующим распределением электронов:



Применение измерения магнитной восприимчивости для суждения о характере связей в комплексах. На основании измерений магнитной восприимчивости можно делать выводы относительно ионного или ковалентного характера связей в комплексе *.

Ион Fe^{3+} имеет такое распределение электронов (пять неспаренных электронов):



Этому состоянию соответствует вычисленный магнитный момент 5,92 магнетона Бора. Согласно экспериментальным данным, железо в комплексе $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ имеет магнитный момент также в 5,9 магнетона Бора. Это значит, что в гексафтороферрате (III) аммония осуществляется высокоспиновая структура.

С другой стороны, два электрона из пяти неспаренных могут спариваться, оставляя при этом свободными две $3d$ -ячейки. Циа-

* В последнее время ведется полемика относительно правомерности выводов о характере связи на основании результатов измерения магнитной восприимчивости.

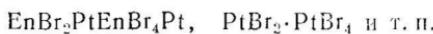
ногруппы могут предоставлять для связи электронные пары, образуя при этом с железом ковалентные d^2sp^3 -связи.



Магнитный момент такой системы, содержащий один неспаренный электрон, составит 1,7 магнетона Бора.

Измерения магнитной восприимчивости $K_3[Fe(CN)_6]$ показывают, что магнитный момент железа (III) в этом комплексе составляет 2,3 магнетона Бора. Таким образом, по характеру связи это соединение приближается к ковалентным комплексам.

Применение измерения магнитной восприимчивости для определения заряда центрального иона. В результате измерений магнитной восприимчивости в ряде случаев можно сделать вывод относительно состояния окисления центрального атома. Например, известно, что все соединения двух- и четырехвалентной платины диамагнитны. Комплексы трехвалентной платины, как содержащие один неспаренный электрон, должны были бы быть парамагнитными. Для платины известен довольно большой класс соединений, в которых Pt формально трехвалентна. Сюда относятся $PtEnBr_3$, $PtBr_3$, $(NH_3)_2Cl_2OH Pt$ и т. д. Однако измерение магнитной восприимчивости этих веществ показало, что все они диамагнитны, а следовательно, представляют собой молекулярные соединения двух- и четырехвалентной платины:



Известно два соединения $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_4$ и $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_5$, из которых первое неустойчиво, а второе стабильно, хотя в соответствии с формулой должно содержать кобальт в необычном для него состоянии окисления. Для объяснения устойчивости второго соединения было проведено измерение его магнитной восприимчивости. Оказалось, что осуществляется следующее строение электронных оболочек центральных ионов кобальта: из девяти d -, s -, p -ячеек каждого атома Co две заняты спаренными электронами Co, пять — акцепторными связями с NH_3 . У двух атомов Co остаются четыре ячейки с четырьмя электронами и группа O_2^- с тремя электронами, участвующими в образовании валентных связей (один неспаренный валентный электрон и пара электронов у отрицательно заряженного атома кислорода). Неспаренный электрон может дать одну ковалентную связь с одним из электронов кобальта, а электронная пара — донорную связь со свободной орбитой Co. В результате семь электронов двигаются в поле четырех центров, причем у двух из этих центров (у кобальта) имеются по две орбиты.

Так как такая система содержит один неспаренный электрон,



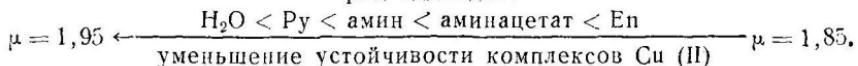
то магнитный момент ее должен быть равен 1,7. В результате измерений магнитной восприимчивости получена близкая к этому значению величина.

Устойчивость комплексных соединений и их магнитные свойства. Иногда удается наметить связь между устойчивостью комплексных соединений и характерными для них величинами магнитных моментов. Например, для никеля (II) известны комплексы $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, NiPy_4^{2+} , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, NiEn_2^{2+} ,

лексы $\text{Ni}(o\text{-phen})_2^{2+}$, магнитные моменты которых изменяются от 3,24 до 3,08. В этом же ряду увеличивается их устойчивость.

Аналогичные соотношения найдены для двухвалентной меди, устойчивость комплексов которых увеличивается параллельно с уменьшением магнитного момента.

ряд аддендов:



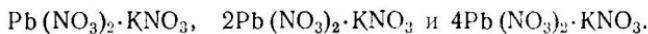
В результате измерения магнитной восприимчивости комплексов в твердом и растворенном состояниях удается судить о поведении вещества в растворе.

Магнитная восприимчивость растворов комплексных соединений. Магнитная восприимчивость растворов подчиняется закону аддитивности Видемана. Согласно этому закону, магнитная восприимчивость смеси равна сумме произведений диамагнитной восприимчивости каждого из компонентов на весовые доли компонентов:

$$\chi = \sum_{i=1}^n \chi_i P_i.$$

Закон Видемана точно выполняется для механических смесей и для растворов. Отклонения от него могут возникать в результате образования между растворителем и растворенным веществом твердого раствора, содержащего парамагнитные ионы и вследствие протекания реакций в растворе. Отклонение от аддитивности можно использовать для определения состава образующегося в растворе соединения по методу непрерывных вариаций. Например, Сривастава с сотрудниками изучали зависимость магнитной восприимчивости смесей растворов KNO_3 , NH_4NO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ от концентрации каждого из компонентов. Оказалось,

что при смешении растворов в соответствующих количествах образуются соединения:



Некоторые комплексы, например NiPy_2X_2 , диамагнитные в твердом состоянии, становятся парамагнитными в растворенном состоянии. Под влиянием растворителя может происходить переход из плоской конфигурации в тетраэдрическую. Если же плоское строение молекулы некоторых соединений Ni (II) в растворе сохраняется, то электроны переходят на более высокий уровень с использованием внешних d -орбит ($4s4p^24d$ -гибридизация).

Наконец, если в состав соединений входят одни и те же адденты и комплексы обладают аналогичным строением, но образованы разными металлами, то диамагнитная восприимчивость таких соединений довольно близка. Замена одного центрального иона на другой, как правило, вызывает приблизительно одинаковое изменение диамагнитной восприимчивости. Такие измерения были проведены для целого ряда соединений Pd (II) и Pt (II)

Таблица 105

Сравнительная характеристика магнитных свойств однотипных соединений двухвалентных палладия и платины

Комплексы	χ		$\Delta\chi (\chi^{\text{Pt}} - \chi^{\text{Pd}})$
	M – Pd	M – Pt	
K_2MCl_4	132,3	146,2	13,9
$(\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$	126,7	141,7	15,0
$\text{K}_2\text{M}(\text{NO}_2)_4$	74,2	89,2	15,0
<i>транс</i> -M(NH_3) ₂ Cl ₂	83,6	99,4	15,8
<i>транс</i> -M(NH_3) ₂ (NO ₂) ₂	51,0	71,7	20,7
<i>транс</i> -MPy ₂ Cl ₂	145,4	159,9	14,5
EnCl ₂ M	99,8	113,2	13,4
[M(NH_3) ₄]Cl ₂ ·H ₂ O	123,0	147,2	24,2
[M(NH_3) ₄]Cl ₂	108,4	126,0	17,6
[MPy ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O	282,7	—	—
[MPy ₄]Cl ₂ ·2H ₂ O	—	287,6	—
[MPy ₄]Cl ₂	244,9	262,4	17,5
[MEn ₂]Cl ₂	150,7	163,0	12,3
[M(NH_3) ₄][MCl ₄]	158,8	137,3	28,5 : 2 = 14,2
[MPy ₄][MCl ₄]	280,7	313,9	33,2 : 2 = 16,6
[MEn ₂][MCl ₄]	183,0	215,3	32,3 : 2 = 16,2

Таблица 106

Сопоставление связевых диамагнитных восприимчивостей ($\chi_{\text{св}}$) комплексов двухвалентных палладия и платины

Комплексы содержат связи	$\chi_{\text{св}}$	
	M — Pd	M — Pt
M (II) — Cl	25,3	29,0
M (II) — NO ₂	10,3	15,7
M (II) — NH ₃	16,0	20,4
M (II) — Py	48,5	52,4
M (II) — En	50,6	56,6

Я. К. Сыркиным и В. И. Беловой. Оказалось, что разность диамагнитных восприимчивостей приблизительно составляет:

$$\chi_{\text{Pd(II)}} - \chi_{\text{Pt(II)}} = 14,9 \cdot 10^{-6} \text{ (табл. 105).}$$

Геометрическая изомерия комплексов в пределах точности измерений, получаемых в настоящее время, не оказывается на магнитной восприимчивости (табл. 107).

Таблица 107

Магнитная восприимчивость (χ) геометрических изомеров комплексов

Комплексы	χ	
	цис-изомеры	транс-изомеры
K [IrPy ₂ Cl ₄]	208,0	213,5
NH ₄ [IrPy ₂ Cl ₄]	208,5	209,5
IrPy ₃ Cl ₃	218,3	221,0
IrPy ₂ H ₂ OCl ₃	193,0	195,5
(NH ₃ NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt*	107,9	107,1
(NH ₃) ₂ (NO ₂ Cl) ₂ Pt*	107,1	—
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Cl ₂ Pt*	107,1	—
(NH ₃) ₂ I ₂ Pt	215,2	218,2

* Для соединения состава Pt(NH₃)₂(NO₂)₂Cl₂ известно 5 геометрических изомеров. Изучены магнитные свойства только трех из них.

§ 7. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ

Два заряда $+e$ и $-e$, равные по величине и обратные по знаку, расположенные на расстоянии l , образуют диполь, вели-

чина которого определяется электрическим или дипольным моментом

$$\mu = e \cdot l.$$

В зависимости от величины дипольного момента молекулы делятся на полярные ($\mu > 0$) и неполярные ($\mu = 0$).

Общеизвестно соотношение между дипольным моментом единицы объема, так называемой поляризацией, напряженностью электрического поля E и электрической индукции D :

$$D = E \cdot + 4\pi I$$

или

$$\frac{D}{E} = 1 + 4\pi \frac{I}{E},$$

$$\frac{D}{E} = \epsilon — \text{диэлектрическая постоянная диэлектрика.}$$

Молекулы представляют собой довольно сложные системы положительных и отрицательных зарядов (атомные ядра и электроны). Поэтому, если неполярное вещество поместить в электростатическое поле напряженности \mathcal{E} , то происходит смещение электронных оболочек; центры тяжести положительных и отрицательных зарядов перестают совпадать. В неполярной молекуле индуцируется диполь, величина которого определяется напряженностью поля \mathcal{E} и мерой смещения зарядов — поляризостью α :

$$\mu = \alpha \mathcal{E}.$$

Напряженность поля, действующего в точке, где находится молекула, складывается из трех величин:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3.$$

Величина \mathcal{E}_1 — напряженность поля, возникшая в результате накопления на пластинах конденсатора, в поле которого помещена молекула, зарядов. Эта величина зависит от поверхностной плотности зарядов σ :

$$\mathcal{E}_1 = 4\pi\sigma.$$

Величина \mathcal{E}_2 обусловлена поляризацией вещества и связана с ней соотношением

$$\mathcal{E}_2 = -4\pi I + \frac{4}{3}\pi I.$$

Величина \mathcal{E}_3 определяется взаимодействием молекул. Можно показать, что $\mathcal{E}_3 = 0$ для газов, жидкостей и кристаллов кубической сингонии.

Если принять $\mathcal{E}_3 = 0$, то

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 = 4\pi\sigma + \frac{4}{3}\pi I = 4\pi I.$$

Из уравнения $D = E + 4\pi I$ (1) находим, что $4\pi I = D - E$, а $D = 4\mu$. Отсюда определяем связь между величиной напряженности поля \mathcal{E} , действующего в точке расположения молекулы, напряженностью приложенного поля E и дипольным моментом единицы объема I :

$$\mathcal{E} = E + \frac{4}{3}\pi I.$$

Величина I зависит от числа молекул в единице объема N_0 и дипольного момента молекулы μ :

$$I = N_0 \mu.$$

Таким образом,

$$I = N_0 \mu = N_0 \alpha \mathcal{E} = N_0 \alpha \left(E + \frac{4}{3}\pi I \right).$$

Согласно уравнению (1),

$$I = \frac{D - E}{4\pi},$$

отсюда

$$\frac{D - E}{4\pi} = N_0 \alpha \left(E + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{D - E}{4\pi} \right),$$

$$D - E = 4\pi N_0 \alpha E + \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha D - \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha E,$$

$$\frac{D}{E} - 1 = 4\pi N_0 \alpha + \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha \frac{D}{E} - \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha.$$

Величина $\frac{D}{E}$ называется *диэлектрической постоянной* и обозначается через ϵ . Поэтому

$$\epsilon - 1 = \frac{8\pi}{3} N_0 \alpha + \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha \epsilon.$$

Иначе,

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha. \quad (2)$$

Если в качестве объекта исследования взято чистое вещество, то $N_0 = \frac{Nd}{M}$ (N — число Авогадро, M — молекулярный вес, а d — плотность). Вставляя в уравнение (2) выражение для N_0 , получим:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha = P. \quad (3)$$

Величина P называется *молярной поляризацией*. Если $\alpha = \text{const}$, то P также постоянно.

Если вещество обладает отличным от нуля постоянным дипольным моментом, то, будучи помещено в электростатическое поле, оно:

1) ориентируется в электростатическом поле; величина поляризуемости при ориентации составит $\frac{\mu^2}{3kT}$, где μ — постоянный момент вещества, k — константа Больцмана и T — абсолютная температура;

2) под действием поля происходит деформация молекулы, сопровождающаяся изменением величины дипольного момента вещества.

Полная поляризуемость молекулы сложится из двух величин:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT},$$

где α_0 — величина поляризуемости в результате деформации молекулы. Полный средний дипольный момент молекулы в направлении поля составит:

$$\mu_{cp} = \alpha_0 \mathcal{E} + \frac{\mu^2 E}{3kT} = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \mathcal{E}.$$

При напряженности поля равной единице полная поляризуемость представляет собой полный средний дипольный момент молекулы.

В соответствии с уравнением (3) можно записать:

$$\frac{\mathcal{E} - 1}{\mathcal{E} + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (4)$$

Деформационная поляризуемость складывается из атомной и электронной поляризации. Последняя составляющая приближенно равна молекуларной рефракции, определенной в тех же условиях, что и поляризация. На величину ориентационной поляризации влияет тепловое движение молекул, которое затормаживается при низких температурах, поэтому уравнение (4) в этом случае неприменимо. Ориентационная поляризация равна нулю, если молекулы не имеют постоянного дипольного момента или если частота переменного поля при измерении ϵ достаточно высока и диполи не успевают ориентироваться в поле.

Если ориентационная поляризация отлична от нуля, то полная поляризация зависит от температуры.

Для определения дипольных моментов применяются три метода:

1) находят зависимость P от температуры. Если нанести на ось ординат P , а по оси абсцисс откладывать $1/T$, то зависимость

P от $1/T$ имеет линейный вид, причем тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает величину $\frac{4\pi N \mu^2}{9k}$, откуда вычисляют μ ;

2) другой метод основан на определении рефракции и приравнивании ее деформационной поляризации;

3) метод молекулярного пучка Штерна — Герлаха состоит в следующем. Исследуемое вещество в парообразном состоянии пропускается через щель коллиматора. Затем пучок подвергается действию электрического поля и конденсируется на пластинке. Наличие у полярных молекул постоянных дипольных моментов приводит к тому, что они отклоняются в большей степени, чем неполярные, и образует на пластинке более широкие следы. Чтобы оценить следы применяют колибрирование: следы исследуемого вещества сравнивают со следами стандартного вещества, дипольный момент которого известен.

Измерение дипольных моментов применяется для определения строения комплексных соединений сравнительно недавно.

Цис- и *транс*-изомеры обладают существенно различными величинами дипольных моментов.

Согласно измерениям Иенсена, величина дипольных моментов *транс*-изомеров близка к нулю, тогда как аналогичные по составу *цис*-изомеры характеризуются дипольными моментами, значительно отличающимися от нуля.

	<i>транс</i> -изомер	<i>цис</i> -изомер
[PtBr ₂ {(C ₂ H ₅) ₃ P} ₂]	0	12,2
[PtI ₂ {(C ₂ H ₅) ₃ P} ₂]	0	8,2

На основании измерений дипольных моментов судят о характере связи центральный ион — аддент и определяют, например, посредством каких атомов связана аддент центральным атомом. Рассмотрим, как связаны с металлом NO₂- и NO₃-группы; связь M—NO₂ может быть осуществлена через атомы N или O. Тогда как связь металл — NO₃ осуществляется через O. Если бы связь металл — NO₃ присутствовала в обоих случаях, то величины дипольных моментов должны были бы быть аналогичными. Если же эти связи носят разный характер, то должна наблюдаться разница в дипольных моментах. С целью исследования этого вопроса измеряли дипольные моменты *транс*-(NO₂)₂{(C₂H₅)₃P}₂Pt (1) и *транс*-(NO₃)₂{(C₂H₅)₃P}₂Pt (2), а также *транс*-(NO₂)₂{(C₂H₇)₂S}₂Pt (3) и *транс*-(NO₃)₂{(C₂H₅)₃S} Pt (4). Оказалось, что дипольные моменты этих соединений равны соответственно: $\mu_1=0$, $\mu_2=2,75$, $\mu_3=2,48$, $\mu_4=3,93$. Более высокая величина μ нитратосоединений обусловлена следующим: NO₃-группа связана с Pt (II) через азот; две связи N—O лежат в плоскости остальных четырех заместителей. В случае нитрато-

соединений осуществляется менее прочная, но более ионогенная связь Pt—O, а две связи N—O NO₃-группы находятся в другой плоскости.

На основании измерения дипольных моментов можно судить относительно координационной емкости заместителей. Например, карбонатогруппа в [Co(NH₃)₅CO₃]X занимает одно координационное место, а в [Co(NH₃)₄CO₃]X — два. Это сказывается на величинах диэлектрической проницаемости рассматриваемых соединений. [(NH₃)₅CO₃Co]X ведет себя так, как если бы он был образован путем отщепления протона из бикарбонатопентаммин-кобальто(III)-иона [(NH₃)₅HCO₃Co]X₂.

В настоящее время измерение дипольных моментов комплексных соединений приобретает большое значение в связи с расчетами интенсивностей полос поглощения ИК-спектров.

§ 8. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Изменение плотности вещества, как правило, приводит к изменению его показателя преломления

$$f(n) = r \cdot d.$$

Коэффициент r , характерный для каждого данного вещества, называется *удельной рефракцией*. Удельная рефракция не зависит от температуры, давления и агрегатного состояния вещества.

В качестве функций, выражающих зависимость n от d , было предложено довольно много выражений:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \text{ (Лоренц и Лорентц)}; \quad r = \frac{n^2 - 1}{d} \text{ (Ньютона, Лаплас);}$$
$$r = \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d} \text{ (Эйкман);} \quad r = \frac{n - 1}{d} \text{ (Гладстона, Даль и др.).}$$

Удельная рефракция, вычисленная по формуле Эйкмана, сохраняет постоянство при изменении температуры лучше, чем величина r , найденная из других уравнений. Большинство этих выражений представляет собой эмпирически найденные зависимости и не были обоснованы теоретически.

Максвеллом было установлено, что диэлектрическая постоянная ϵ и показатель преломления, измеренные в одинаковых условиях, связаны между собой следующим выражением:

$$\epsilon = n^2,$$

которое дает возможность найти зависимость между n и d (плотностью вещества) с использованием уравнения Клаузиуса — Мосotti:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N \alpha}{3} = P,$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha.$$

Величина $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ называется *молярной рефракцией*.

В настоящее время наиболее употребительна формула Лорентц — Лоренца, так как с теоретической точки зрения она обоснована лучше, чем другие формулы такого типа.

При исследовании органических соединений оказалось, что рефракция оказывается величиной аддитивной, т. е. рефракция соединения складывается из суммы атомных рефракций:

$$R_{C_nH_MO_xq} = nR_C + MR_H + pR_O + qR_X.$$

Если соединение содержит кратные связи, то приходится вводить поправку на двойную или тройную связь — *инкремент молекуллярной рефракции двойной связи*.

Фаянс и Кнорр предложили вообще говорить не об атомной рефракции, а о рефракции связей. Например, молекуллярная рефракция метана складывается из атомных рефракций:

$$R_{CH_4} = R_C + 4R_H = 4R_{C-H}$$

или из связевых рефракций четырех CH-связей.

Понятие об аддитивной рефракции сохраняется и в неорганической химии, если говорить не об атомной, а об ионной рефракции.

В основе расчета ионных рефракций по Фаянсу лежат экспериментальные данные для рефракции солей в водных растворах и рефракции благородных газов. Появление положительного заряда при переходе от благородного газа к положительно заряженному иону, имеющему ту же оболочку, приведет к упорядочению связи электронов с ядром и к уменьшению их поляризуемости. Следовательно, $R_{Na^+} < R_{Ne} = 1,00 \text{ мл/моль}$.

Снижение поляризуемости иона при увеличении положительного заряда будет тем меньше, чем больше уже имеющийся положительный заряд и чем больше число электронных оболочек, например:

$$\frac{R_{Na^+}}{R_{Mg^{2+}}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na}} < \frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} ; \quad \frac{R_{Ar}}{R_{K^+}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}};$$

$$R_{Na^+} + R_{F^-} = R_{NaF} = 3,00 \text{ мл/моль};$$

$$1,00 > R_{Na^+} > 0,39; \quad R_{Na^+} = 0,5.$$

Понятие об ионных рефракциях применимо только к соединениям с ионной связью. В области комплексных соединений рефрактометрия почти не использовалась до последнего времени. Главную трудность здесь представляли вычисления рефракций по аддитивной схеме. Эту задачу не удавалось решить с помощью атомных, связевых или ионных рефракций. Однако, как показали работы последних лет, в химии ковалентных комплексных соединений стало необходимым введенное М. М. Якшиным понятие о *координатных рефракциях*. Согласно этим представлениям, молекулярную или ионную рефракцию комплекса $[(XY)_2M]$ следует рассматривать как сумму рефракций двух координат $X-M-Y$:

$$R_{(XY)_2M} = 2R_{X-M-Y},$$

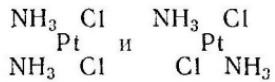
$$R_{X_2Y_2M} = R_{X-M-X} + R_{Y-M-Y},$$

$$R_{MY_4} = 2R_{Y-M-Y},$$

$$R_{MX_4} = 2R_{X-M-X},$$

Существенно, что координатные рефракции R_{X-M-Y} не являются суммами рефракций связей $R_{X-M} + R_{Y-M}$, а включают в себя эффект взаимного влияния аддендов X и Y, т. е. трансвлияния.

Можно подсчитать рефракцию двух соединений, например:



$$R_{\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}} = \frac{R_{\text{K}_2\text{PtCl}_4} - 2R_{\text{K}^+}}{2} = 18,89,$$

$$R_{\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3} = \frac{R_{(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2} - 2R_{\text{Cl}^-}}{2} = 12,63,$$

$$R_{\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_3} = R_{\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_3]} - R_{\text{K}^+} - R_{\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}} = 16,15,$$

$$R_{\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_3} = R_{(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\text{PtCl}} - R_{\text{Cl}^-} - R_{\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3} = 15,82,$$

$$R_{(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}} = 2R_{\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{Cl}} = 31,98.$$

В результате измерений $R_{(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}}$ найдена равной 31,99.

$$R_{(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}} = R_{\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3} + R_{\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}} = 31,52.$$

Значение $R_{(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}}$, найденное экспериментально, составляет 31,49. Вопросу рефрактометрического исследования комплексообразования электролитов в растворе посвящено довольно много статей. Однако попытки охарактеризовать процессы комплексообразования в растворе путем измерения показателя преломления раствора и изучения отклонений рефракции от аддитивности оказались несостоятельными, так как зависимость ре-

фракции от концентрации растворов в ряде случаев имеет не аддитивный вид, а более сложный. Например, проведенное Фаянсом изучение рефракции большого количества неорганических веществ показало, что линейная зависимость рефракции от концентрации сохраняется лишь в сравнительно концентрированных растворах. В разбавленных растворах наблюдается отклонение от аддитивности. Фаянс объяснил наличие такого необычного хода кривой рефракция — концентрация вещества явлениями поляризуемости ионов, возникающей вследствие их взаимной деформации. Отклонения от аддитивности наблюдаются в системах, где комплексообразование заведомо отсутствует, например, в системе KCl — $NaCl$ — H_2O . Причина этого, по-видимому, кроется в ограниченности применения формулы Лоренц — Лорентца, а следовательно, при изменении природы взаимодействующих веществ рефракция остается лишь приближенно аддитивной величиной.

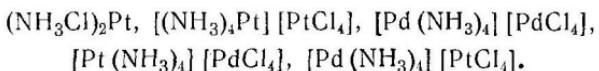
§ 9. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения характеризуются самой различной термической устойчивостью. В то время как большинство соединений двух- и четырехвалентной платины, достаточно прочные при обычных условиях, обычно разлагаются ниже 300 — 400° , соединение $AlCl_3 \cdot NH_3$ устойчиво в парообразном состоянии. При нагревании комплексных соединений последние могут претерпевать довольно сложные превращения.

Если вещество обладает полиморфизмом, то при нагревании переход из одной формы в другую сопровождается выделением тепла.

Если вещество образует несколько изомеров, то при повышении температуры может протекать изомеризация, что тоже сопровождается выделением тепла.

Такого рода явления наблюдаются у соединений



Экзотермические эффекты при 210° , 290° , 210 — 255° , 285° , 245° , соответственно, сопровождают переход *цис*-изомера или димера в *транс*-форму $(NH_3)_2Cl_2M$, где M — Pd (II), Pt (II). Таким образом, одной из причин появления на термограммах экзотермических эффектов служит неравновесность отдельных форм комплексных соединений.

Если в состав комплекса входят молекулы кристаллизационной воды, пиридина или какого-нибудь другого соединения, то при нагревании происходит удаление этих молекул. Например, на термограммах $[(NH_3)_4Pt]Cl_2 \cdot H_2O$, $[(NH_3)_3Cl_3Pt]Cl \cdot H_2O$, $[(NH_3)_5ClPt](NO_3)_3 \cdot H_2O$ в области 60 — 135° присутствуют эндо-

термические эффекты, обусловленные удалением молекул кристаллизационной воды.

Внешнесферные группы могут мигрировать во внутреннюю сферу комплекса. Это наблюдается в случае $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}](\text{NO}_2)_2$, при нагревании которого образуются $[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]\text{NO}_2$ и $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$.

При повышении температуры могут протекать многочисленные реакции во внутренней сфере, связанные с изменением координационного числа и валентного состояния центрального иона. Если в состав комплекса входят группы с окислительной функцией (NO_3 , ClO_3), то на термограмме такого комплекса, как правило, присутствуют экзотермические эффекты, появление которых связано с окислительно-восстановительным взаимодействием этих групп с центральным ионом (рис. 69). Чаще процессы, протекающие во внешней сфере, имеют место при более низких температурах, чем внутрисферные превращения.

Таким образом, термограммы комплексных соединений отличаются достаточной сложностью. Наличие на термограммах комплексного соединения экзотермических эффектов подтверждает неравновесность, метастабильность данной формы комплексного соединения.

Устойчивость комплексного соединения (в твердом состоянии) определяется изменением свободной энергии при образовании его из аддендов и простой соли. Однако, давая характеристику устойчивости комплексных соединений, часто ссылаются на теплоту их образования; последняя величина связана с изменением свободной энергии посредством уравнения:

$$Q_{\text{комп}} = A_{\text{комп}} + T\Delta S,$$

где $A_{\text{комп}}$ — изменение свободной энергии;

$Q_{\text{комп}}$ — теплота образования комплексного соединения;

S — энтропия;

T — температура.

Для изоэнтропийных групп реакций при данной температуре (т. е. если $T\Delta S = \text{const}$) такой подход к характеристике термической устойчивости комплексных соединений можно считать оправданным. Теплота образования комплексных соединений, а следовательно, и их устойчивость зависят, в первую очередь, от характера связи центральный ион — адденд. Так как природа

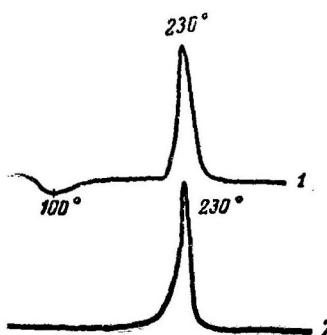


Рис. 69. Термическое разложение геометрических изомеров (дифференциальная запись):

1 — $(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2\text{Pt}$;
2 — $(\text{NH}_3)_2(\text{ClNO}_3)_2\text{Pt}$

связи центрального иона с аддендом определяется свойствами как металла-комплексообразователя (его размером, зарядом, поляризационными свойствами), так и адденда (зарядом, размером, дипольным моментом), то и термическая устойчивость комплексной соли зависит от этих же характеристик. С другой стороны, термическая устойчивость комплексов, а особенно реакции, протекающие при термическом разложении, в значительной степени определяются свойствами внешнесферных ионов (размером, строением электронных оболочек одноатомных ионов, тенденцией к образованию ковалентной связи между центральным ионом и внешнесферным анионом).

Чем выше степень ковалентности связи центральный ион — адденд, тем больше теплота образования комплекса, а следовательно, тем выше его термическая устойчивость.

Уменьшение размера центрального иона и повышение его заряда способствуют повышению термической устойчивости комплекса. Поэтому часто соединения, содержащие металл в более высокой степени окисления, обладают большей термической устойчивостью по сравнению с аналогичными комплексами, но содержащими металл низшей валентности. Так, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ разлагается при 150° , а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — при 180° . Иногда изменение валентности металла комплексообразователя влечет за собой изменение координационного числа, причем более высокозарядные ионы характеризуются более высокими координационными числами. Например, для Со (III) характерно координационное число 6. Двухвалентный Со (II) образует комплексы, содержащие во внутренней сфере или четыре или шесть однокоординационных аддендов. Pt (IV) проявляет только координационное число шесть, а Pt (II) — четыре. Сравнивать соединения, содержащие металлы различной степени окисления с разными координационными числами, не имеет смысла; так $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ разлагается только при 320° , тогда как *транс*-диамминотетрахлороплатина (IV) $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ — при более низкой температуре (280°).

Влияние увеличения размера центрального иона на термическую устойчивость комплекса можно проследить на следующем примере. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (расстояние Ni— NH_3 — $2,4 \text{ \AA}$) разлагается при температуре 164° , тогда как температура разложения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (расстояние Co— NH_3 — $2,5 \text{ \AA}$) 150° . Как было показано Эфраимом, между объемом ионов некоторых двухзарядных катионов (Mn, Ni, Fe) и термической устойчивостью образуемых ими гексамминами существует определенная зависимость. Чем меньше объем иона M^{2+} , тем больше термическая устойчивость $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Эмпирически установлено, что $V \cdot T^a = \text{const}$, где V — объем иона металла, а T — абсолютная температура разложения образуемого данным методом комплекса. Однако та-

кая довольно упрощенная трактовка связи термической устойчивости с объемом иона металла-комплексообразователя вызвала ряд возражений.

Термическая устойчивость комплексов зависит от строения электронных оболочек центрального иона, что отражается положением металла-комплексообразователя в периодической системе (табл. 108).

Таблица 108

Связь между термической устойчивостью комплексов и положением металла-комплексообразователя в периодической системе

Соединение	$t_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	320
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$	285
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$	290*
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}] [\text{PdCl}_4]$	210*
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}] [\text{PtCl}_4]$	245*
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PdCl}_4]$	285
$(\text{NH}_4)_2\text{Na} [\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	125
$(\text{NH}_4)_2\text{Na} [\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$	130

* Переход в мономер транс-строения.

Влияние свойств аддента (размер, дипольный момент) на термическую устойчивость комплексных соединений оказывается следующим образом. Четко определить связь между термической устойчивостью комплекса и размерами входящих в его состав аддендов трудно. Часто теплота образования комплексов увеличивается по мере уменьшения размера аддендов. Поэтому соединения, содержащие заместители меньшего размера, должны быть более устойчивыми. К сожалению, экспериментальный материал по изучению такого рода зависимости довольно ограничен (табл. 109).

Из табл. 110 видна зависимость между размером алифатического нитрила и температурой разложения содержащего его комплекса. Аналогичные явления наблюдаются в ряде случаев при переходе от NH_3 к органическим аминам. Так, этиламиновый аналог хлорида первого основания Рейзе разлагается при более низкой температуре (140°), чем происходит разрушение внутренней сферы комплекса $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$. Однако даже тогда, когда речь идет о соединениях, содержащих во внутренней сфере незаряженные молекулы, наблюдаются исключения из этого правила. Так, *цикло*- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$ разлагается при температуре более высокой (200°), чем его метиламиновый аналог (175°).

Таблица 109

Связь между размером адденда, термической устойчивостью образованного им комплекса и влияние циклообразования на стабильность комплекса

Ненециклическое соединение	$t_{разл}$, °C	Циклическое соединение	$t_{разл}$, °C
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	до 210° не разлагается*		
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	320		
$(\text{NH}_2\text{CH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	175	EnCl_2Pt	295
$(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{Pt}$	81	EnI_2Pt	165
$ $ 360 $ $		$\text{CH}_3-\overset{\text{Pt}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}-\text{NH}_2}}$	
$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2\text{Pt}$	200	$\text{CH}_3-\overset{\text{Pt}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}-\text{NH}_2}}$	285
$ $		$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array} \right)_2\text{PtCl}_2$	
$(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$	210	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array} \right)_2\text{PtCl}_2$	254
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{PtCl}_2$	140		
$(\text{NH}_3)_4\text{PtPtCl}_4$	до 290° не разлагается**	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array} \right] \text{Pt} \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	220
$(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{PtPtCl}_4$	200		
$(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	230		
$(\text{NH}_3)_2\text{I}_2\text{Pt}$	212		
$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	выше 250		

* При 210° переходит в транс-изомер.

** При 290° переходит в транс-изомер.

Таблица 110

Термическая устойчивость нитрилосоединений платины

Хлорокомплексы	$t_{разл}$, °C	Бромокомплексы	$t_{разл}$, °C
(CH ₃ CN Cl) ₂ Pt	254	(CH ₃ CN Br) ₂ Pt	248
(C ₂ H ₅ CN Cl) ₂ Pt	112	(C ₂ H ₅ CN Br) ₂ Pt	196
(C ₃ H ₇ CN Cl) ₂ Pt	172	(C ₃ H ₇ CN Br) ₂ Pt	165
(C ₄ H ₉ CN Cl) ₂ Pt	152	(C ₄ H ₉ CN Br) ₂ Pt	90
(C ₆ H ₅ CN Cl) ₂ Pt	220	(C ₆ H ₅ CN Br) ₂ Pt	223

Пропионитрильное соединение (C₂H₅CNCl)₂Pt разлагается при более низкой температуре, чем (C₃H₇CNCl)₂Pt, хотя при переходе от (C₂H₅NH₂Cl)₂Pt и (C₃H₇CNCl)₂Pt к (CH₃NH₂Cl)₂Pt и (C₂H₅CNCl)₂Pt, соответственно, имеет место уменьшение объема нейтрального аддента (RNH₂ или RCN). Причины такого рода явления остаются невыясненными.

Еще более многочисленные исключения наблюдаются у соединений, содержащих в своем составе заряженные адденты (например, галогеногруппы).

Так, при переходе от хлоро- к бромосоединениям можно было бы ожидать уменьшения термической устойчивости комплексов. Это имеет место при переходе от (C₃H₇CNCl)₂Pt ($t_{разл}$ 172°) и (C₄H₉CNCl)₂Pt ($t_{разл}$ 152°) к соответствующим бромидам (C₃H₇CNBr)₂Pt ($t_{разл}$ 165°) и (C₄H₉CNBr)₂Pt ($t_{разл}$ 90°).

Однако очень часто сталкиваются с совершенно иным ходом изменения термической устойчивости (табл. 110 и 111).

Таблица 111

Термическая устойчивость этилендиамино- и аминосоединений четырехвалентной платины

Формула вещества	$t_{разл}$, °C
EnCl ₂ (OH) ₂ Pt	280
EnCl ₂ ClOH Pt	267
EnCl ₂ Cl ₂ Pt	200
EnCl ₂ Br ₂ Pt	275
EnI ₄ Pt	317

Чем выше дипольный момент аддента, тем более прочные соединения образуются с его участием.

Из табл. 110 видно, что бензонитрильные соединения двухвалентной платины оказываются более устойчивыми, чем анало-

гичные нитрилосоединения, содержащие в своем составе алифатические нитрилы. Дипольные моменты свободных нитрилов приведены в табл. 112.

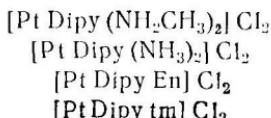
Таблица 112

Величина дипольных моментов
(μ) нитрилов

Формула нитрила	$\mu \cdot 10^{18}$
C ₂ H ₅ CN	3,56
C ₃ H ₇ CN	3,57
C ₄ H ₉ CN	3,57
C ₆ H ₅ CN	4,06

Как уже указывалось в гл. IV, трансвлияние отдельных аддендов проявляется в увеличении степени ионогенности связи центральный ион — адденд. Поэтому следовало бы ожидать связи между устойчивостью комплексных соединений к нагреванию и величиной трансвлияния входящих в состав комплекса аддендов. К сожалению, имеющиеся в настоящее время данные не дают определенного ответа на этот вопрос. Можно утверждать, что изомеры характеризуются кривыми нагревания различного вида (например, термическое разложение *цис-* и *транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂ или Pt(NH₃)₂Cl₂(OH)₂ и Pt(NH₃)₂Cl₂Br₂). Однако термическое разложение изомеров Pt(NH₃)₂Cl₂ осложняется изомеризацией, а изомеры состава Pt(NH₃)₂Cl₂(OH)₂ и Pt(NH₃)₂Cl₂Br₂ отличаются большой сложностью, и наблюдаемые при нагревании соотношения не могут быть объяснены только увеличением трансвлияния аддента при переходе от OH и Cl к Br.

В табл. 109 температуры разложения циклических соединений, содержащих в своем составе этилендиамин и некоторые его производные, сопоставляются с температурами разложения ненециклических соединений, причем другие условия (количество атомов в молекуле, строение) по возможности подобраны одинаковыми. Оказалось, что образование цикла приводит к увеличению термической устойчивости соединений. Однако этот факт преждевременно рассматривать как указание на возможное увеличение термодинамической устойчивости комплексов. С другой стороны, Кнопом и Брубакером была измерена упругость диссоциации следующих тетраминов:



Оказалось, что изменение термической устойчивости этих цикло-содержащих комплексов носит аномальный характер. Температуры разложения исследованных соединений уменьшаются при переходе по ряду сверху вниз.

Термическая устойчивость комплексов, содержащих во внутренней сфере катионы или анионы, зависит от целого ряда свойств этих анионов или катионов.

В случае соединений анионного типа термическая устойчивость сильно зависит от поляризационных свойств внешнесферного катиона.

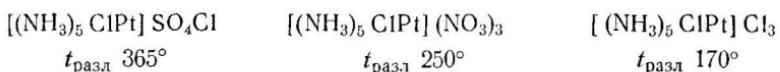
Для катионов с электронной оболочкой типа инертного газа устойчивость комплексов увеличивается параллельно с увеличением радиуса катиона. Если катион обладает заполненной или незаполненной восемнадцатиэлектронной оболочкой, то наблюдается обратный ход изменения устойчивости. Соответствующие данные для комплексов $MAuCl_4$ приведены в табл. 113.

Таблица 113

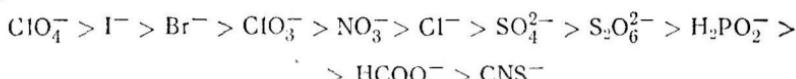
Формула вещества	Температура, при которой давление Cl_2 над $MeAuCl_4$ достигает 1 атм, $^{\circ}C$
$AuCl_3$	256
$KAuCl_4$	415
$CsAuCl_4$	486
$AgAuCl_4$	294

Термическая устойчивость комплекса катионного типа тем выше, чем больше объем внешнесферного аниона.

Так, в ряду



члены которого расположены в порядке уменьшения объема внешнесферного аниона, термическая устойчивость комплексов падает слева направо. Характер изменения термической устойчивости гексааммиакатов двухвалентного никеля, для которого этот ряд имеет несколько иной вид



хотя тенденция в общем остается той же самой. Ряды, в которых термическая устойчивость уменьшается по мере уменьшения объема внешнесферного аниона, были названы Бильцем *нормальными*. Нормальные ряды изменения устойчивости аммиачных комплексов наблюдаются для металлов большинства главных и некоторых побочных групп: Ni (II), Co (II) и др. В про-

тивном случае говорят об обращении ряда устойчивости. Обращенные ряды изменения термической устойчивости часто наблюдаются для соединений с сильно выраженным ковалентным характером связей центральный ион — адденд.

Обращение ряда термической устойчивости наблюдается и в тех случаях, когда внешнесферный анион характеризуется тенденцией к образованию ковалентных связей с данным центральным ионом.

В частности была исследована термическая устойчивость тетра-, три- и диаминов двухвалентной платины (табл. 114). При

Таблица 114

Формула вещества	$t_{\text{разл.}}^{\circ}\text{C}$
[Pt(NH ₃) ₄] SO ₄	225
[Pt(NH ₃) ₄] CrO ₄	218
[Pt(NH ₃) ₄] Cl ₂	210
[Pt(NH ₃) ₄] Br ₂	166
[Pt(NH ₃) ₄] (NO ₂) ₂	145
[Pt(NH ₃) ₄] I ₂	138
[Pt(NH ₃) ₄] (SCN) ₂	117
[Pt(NH ₃) ₄] (CN) ₂	Не существует

этом оказалось, что [(NH₃)₃NO₂Pt]NO₂ разлагается при более низкой температуре ($t_{\text{разл.}} = 137^{\circ}$), чем [Pt(NH₃)₃Cl]Cl ($t_{\text{разл.}} = 170$ — 172°) и [(NH₃)₄Pt](NO₂)₂ ($t_{\text{разл.}} = 145^{\circ}$) или [(NH₃)₄Pt]Cl₂ ($t_{\text{разл.}} = 210^{\circ}$). Это объясняется более высоким трансвлиянием NO₂-группы по сравнению с Cl и NH₃ и более высокой тенденцией к вступлению во внутреннюю сферу NO₂-группы по сравнению с Cl. Так как для Pt (II) очень характерно образование связей с азотсодержащими аддендами, есть основания предполагать, что вторая причина имеет первостепенное значение.

§ 10. РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворимость комплексных соединений связана с некоторыми факторами.

Например, она зависит от соотношений размеров ионов, входящих в состав комплекса. Наименьшей растворимостью обладают комплексные соли, содержащие анионы и катионы близких размеров ($r_{\text{кат.}}/r_{\text{ан.}} \approx 1$).

Для солей катионного типа наблюдается уменьшение растворимости с возрастанием радиуса аниона (например, в ряду хлорид—бромид—иодид или сульфат—хромат—бихромат). Для

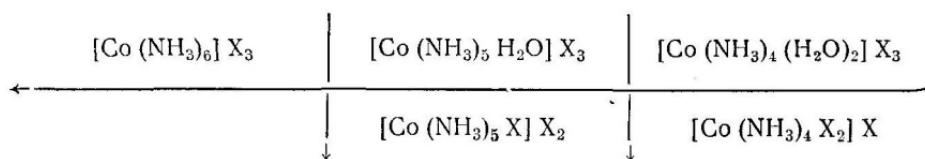
соединений типа бинарных электролитов, диссоциирующих в растворе по типу $MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$, где M — комплексный катион эта закономерность оправдывается всегда. Если отношение $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} \approx 1$, то в ряду растворимостей соединений типа MX_2 можно ожидать аномального хода изменения растворимости с изменением этого отношения. Это наблюдается, например, в случае некоторых ацидопентамминокобальтигалидов.

Комплекс	Растворимость
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{Cl}_2$	0,0106
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{Br}_2$	0,00614
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{I}_2$	-0,0101

В ряду солей $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]X_2$, где X — Cl , Br , I , растворимость уменьшается при переходе от Cl^- к Br^- и I^- .

Растворимость комплексных соединений зависит и от состава внутренней сферы.

Комплексные соли, содержащие во внутренней сфере молекулы растворителя в качестве аддендов, обладают повышенной растворимостью по сравнению с таковыми, не содержащими молекул растворителя.



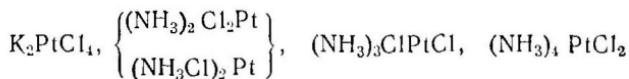
(стрелка показывает направление уменьшения растворимости в воде).

Комплексы, содержащие во внутренней сфере группы, склонные к образованию водородных связей с молекулами растворителя, обладают более высокой растворимостью, чем комплексы, не содержащие таких групп. Этим можно объяснить повышенную растворимость комплексов, в состав внутренней сферы которых входят OH^- , RCOO^- , по сравнению с амино-, хлоро- или нитро-комплексами.

Влияние полярности внутрисферных заместителей видно из сравнения растворимостей ацидопентамминокобальтисолей (табл. 115). Например, часто при переходе от соединений, содержащих во внутренней сфере хлорогруппы, к соответствующим бромо- и иодосоединениям наблюдается уменьшение растворимости.

Растворимость комплексов типа неэлектролитов, как правило, ниже, чем растворимость аналогичных соединений — электролитов.

Например, в ряду



минимальной растворимостью обладают диаммины.

Как правило, *цис*-изомеры характеризуются более высокой растворимостью по сравнению с более симметричными *транс*-изомерами.

Таблица 115

Влияние полярности внутрисферных заместителей на растворимость солей типа $[Co(NH_3)_5X]Y_2$ при $20^\circ C$

Внешнесферный анион Y	Внутрисферный заместитель X			
	NO_2^-	Cl^-	Br^-	I^-
Cl^-	0,118	0,017	0,011	0,015
Br^-	0,044	0,018	0,006	0,0008
I^-	0,095	0,042	0,010	0,002
NO_3^-	0,037	0,043	0,011	0,0022

Однако различие в растворимости двух изомеров не всегда может быть использовано для доказательства их строения, так как известно довольно много случаев, когда наблюдаются обратные соотношения в величинах растворимости геометрических изомеров.

Рассмотрим, какие выводы можно сделать из данных по изучению растворимости в системе комплексное соединение — аддент — растворитель. Растворимость неравновесных комплексов является величиной аддитивной, т. е. растворимость смеси комплексов равна сумме растворимостей каждого из них. Это свойство дает возможность использовать растворимость для определения строения комплекса.

В случае соединений, не образующих с растворителем или с присутствующими в растворе ионами комплексов, растворимость в точке эквивалентности, т. е. при отсутствии избытка общих ионов, является максимальной. Избыток внешнесферных ионов, входящих в состав соединения в соответствии с произведением растворимости, понижает растворимость этого соединения.

Если же при смешении растворов нескольких солей может образоваться комплекс, то по мере приближения состава раствора-

ра к составу комплекса наблюдается увеличение растворимости, а в точке эквивалентности наблюдается ее максимум.

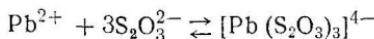
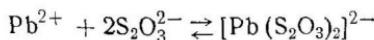
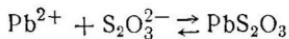
Если образующийся комплекс неустойчив, то по мере приближения состава раствора к составу комплекса в начале наблюдается некоторое отклонение от правила произведения растворимости, а затем в точке эквивалентности наблюдается нечеткий максимум.

Если образующееся комплексное соединение является координационно насыщенным и содержит комплексный анион, то избыток общих анионов уменьшает растворимость осадка, а избыток общих катионов увеличивает ее.

Растворимость Na_3AlF_6 уменьшается при добавлении NaF , но увеличивается в присутствии AlCl_3 . Таким образом, по ходу кривой растворимости можно судить о факте образования комплексных соединений и об их устойчивости.

Рассмотрим, как производится определение констант нестабильности методом растворимости.

Например, в растворе тиосульфата свинца в присутствии избытка тиосульфата натрия одновременно протекают процессы:



Образование каждого из этих соединений подчиняется следующим константам:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = K_P [\text{PbS}_2\text{O}_3];$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} ; \quad \beta_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} ;$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3} .$$

Опытным путем методом растворимости удается определить только концентрацию $\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_3$ и суммарную концентрацию $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в растворе. Значение равновесной концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ иона $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ обычно находят с помощью метода последовательных приближений. Растворимость PbS_2O_3 , определяемая

как общая концентрация свинца $[Pb^{2+}]$ в растворе $S_{PbS_2O_3}$, равна:

$$S_{PbS_2O_3} = [Pb^{2+}] + [PbS_2O_3] + [Pb(S_2O_3)_2^{2-}] + [Pb(S_2O_3)_3^{4-}];$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{ПР}{[S_2O_3^{2-}]};$$

$$\Phi = \frac{C_M^0}{[M]} = \frac{S[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}}{ПР}.$$

Для определения $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$ сначала допускают, что в растворе образуется один комплексный ион $[Pb(S_2O_3)_2^{2-}]$, т. е. $[Pb(S_2O_3)_3^{4-}] = 0$,

$$[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}} = [S_2O_3^{2-}]_{\text{общ}} - [S_2O_3^{2-}]_{\text{связ}}$$

$$[S_2O_3^{2-}]_{\text{связ}} = [PbS_2O_3] + 2[Pb(S_2O_3)_2^{2-}] + 3[Pb(S_2O_3)_3^{4-}].$$

Величины $[Pb^{2+}]$ и $[PbS_2O_3]$ малы по сравнению с остальными членами суммы и поэтому приближенно полагают, что

$$[PbS_2O_3] = 0.$$

Отсюда

$$[S_2O_3^{2-}]_{\text{связ}} = 2S_{PbS_2O_3} + [Pb(S_2O_3)_3^{4-}].$$

$$[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}} = [S_2O_3^{2-}]_{\text{общ}} - 2S_{PbS_2O_3} - [Pb(S_2O_3)_3^{4-}].$$

$$[S_2O_3^{2-}]_{\text{общ}} = [S_2O_3^{2-}]_{\text{исх}} + S_{PbS_2O_3}.$$

Предположим, что $Pb(S_2O_3)_3^{4-}$ не образуется. Тогда

$$[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}} = [S_2O_3^{2-}]_{\text{исх}} - S_{PbS_2O_3}.$$

Величины $[S_2O_3^{2-}]_{\text{исх}}$ и $S_{PbS_2O_3}$ определяются непосредственно.

Таким образом, зная $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$, вычисляют закомплексованность Φ . Проводят несколько определений $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$ при разных концентрациях $S_2O_3^{2-}$ и для каждого значения $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$ вычисляют Φ .

Как уже указывалось выше,

$$\Phi = \frac{C_M^0}{[M]} = 1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \beta_3[A]^3;$$

$$\Phi = 1 + \beta_1[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}} + \beta_2[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}^2 + \beta_3[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}^3;$$

$$\psi_1 = \frac{\Phi - 1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}}} = \beta_1 + \beta_2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}} + \beta_3 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2_{\text{равн}}$$

Строится график зависимости ψ_1 от $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}}$; $\psi_1 = \beta_1$ при $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0$. β_2 равен тангенсу угла наклона в точке, где $\psi_1 = 0$ (рис. 70). Находим β_1 экстраполяцией (приближенное значение). Затем, зная β_1 , вычисляют другую функцию

$$\psi_2 = \frac{\psi_1 - \beta_1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}}} = \beta_2 + \beta_3 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}}$$

Строят график зависимости ψ_2 от $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ и экстраполяцией при $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0$ находят значение β_2 (тоже приближенное значение). Таким образом получают приближенное значение констант β_1 , β_2 и β_3 . Но

$$\beta_3 = \frac{[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3_{\text{равн}}} = \frac{[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}]}{\text{ПР} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2_{\text{равн}}},$$

тогда

$$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}] = \beta_3 \cdot \text{ПР} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2_{\text{равн}}.$$

Но $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{общ}} - 2S_{\text{PbS}_2\text{O}_3} - [\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}]$ и

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{исх}} + S_{\text{PbS}_2\text{O}_3}.$$

Следовательно,

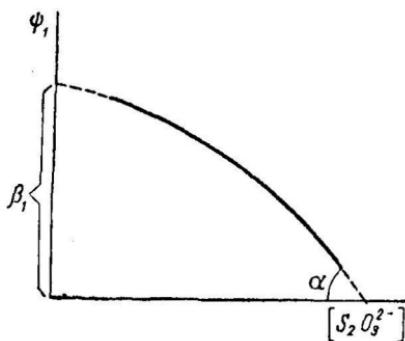


Рис. 70. Графический метод определения констант нестойкости

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{исх}} - S_{\text{PbS}_2\text{O}_3} - \beta_3 \text{ПР} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2_{\text{равн}},$$

$$\beta_3 \text{ПР} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2_{\text{равн}} + [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{равн}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{исх}} - S_{\text{PbS}_2\text{O}_3}.$$

Находят $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$ для разных $[S_2O_3^{2-}]_{\text{исх}}$ и $S_{\text{PbS}_2O_3}$. По найденным значениям $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$ находят новые значения Φ ; затем вычисляют

$$\psi'_1 = \frac{\Phi - 1}{[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}} = \beta_1 + \beta_2 [S_2O_3]_{\text{равн}}$$

и строят график зависимости ψ'_1 от $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}$. Находят β_1 при $[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}} = 0$. Затем снова вычисляют функцию

$$\psi'_1 = \frac{\psi_1 - \beta_1}{[S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}} = \beta_2 + \beta_3 [S_2O_3^{2-}]_{\text{равн}}.$$

Снова строят график и вновь экстраполяцией находят β_2 . Аналогичным способом вычисляют β_3 .

В ряде случаев при рассмотрении зависимости растворимости малорастворимой соли МА в растворе, содержащем избыток А, оказывается, что кривая зависимости растворимости от [A] проходит через минимум. Появление такого минимума, как уже указывалось, связано с уменьшением растворимости МА в растворах, содержащих избыток А в соответствии с произведением растворимости данной соли. Если положение такого минимума вполне определено, то можно рассчитать константу нестойкости по уравнению

$$K_{\text{нест}} = (n/m) q - 1) C_A^q,$$

где m и n — стехиометрические коэффициенты малорастворимой соли A_mB_n ; q — координационное число комплекса, образующегося в точке минимума; C_A — концентрация адденда в точке минимума.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ АДДЕНДОВ

Условное обозначение	Название	Формула
Py	Пиридин	C_5H_5N
En	Этилендиамин	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
Nf	α -Нафталинсульфонат-ион	SO_3^-
tn	1, 2, 3-триаминопропан	$NH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_2NH_2$
Cptn	Транс-1, 2-диаминоцикlopентан	$C_5H_8(NH_2)_2$
tart	Тартрат-ион	$COO^- - CHOH - CHOH - COO^-$
ЭDTA	Этилендиаминтетраацетат-ион	$CH_2-N\begin{cases} CH_2COO^- \\ \\ CH_2-N\begin{cases} CH_2COO^- \\ \\ CH_2COO^- \\ \\ CH_2COO^- \end{cases} \end{cases}$
DH	Диметилглиоксимат-ион	$CH_3-C=N-O^-$ $CH_3-C=N-OH$
Thio	Тиомочевина	$S=C\begin{cases} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{cases}$
a	Этилендиаминид (ацетилацетат-ион)	$CH_2-N=C(CH_3)CH=CC(=O)CH_3$ $CH_2-N=C(CH_3)CH_2C(=O)CH_3$
.trien	Триэтилентетрамин	$NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ $\quad\quad\quad NH-(CH_2)_2-NH_2$
Pn	Пропилендиамин	$CH_3-CH(NH_2)-CH_2NH_2$

Условное обозначение	Название	Формула
o-phen	Орто-фенентролин	
Dipy	Дипиридил	
Oxin	8-гидроксихинолат-ион	
Ox	Оксалат-ион	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
α -Pic	α -Пиколин	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$
5-Moxin	8-гидрокси-5-метилхинолат-ион	
6-Moxin	8-гидрокси-6-метилхинолат-ион	
7-Moxin	8-гидрокси-7-метилхинолат-ион	
2-Moxin	8-гидрокси-2-метилхинолат-ион	
β -Met	Метилтрополон	

Условное обозначение	Название	Формула
trop	Трополон	
α -Met	α -Метилтрополон	
Nta	Нитрилтриацетат-ион	
Saa	2-сульфоанилиндиацетат-ион	
Sal	Салицилат-ион	$C_6H_5OHCOO^-$
acac	Ацетилацетонат-ион	$CH_3CO=CHCO-CH_3$
Am.	Однодентатная координированная молекула органического амина или аммиака	
Tate	Триаминотриэтиламин	$N(CH_2CH_2NH_2)_3$
Deta	Диэтилентриамин	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$
Ptn	1, 1,3-триамино-цикlopентан	
Saldim	Салицилальдимин	
Hx	Гидроксиламин	NH_2OH
tm	Триметилендиамин	$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адденды

восстановление нитрогруппы 120
диамагнитная восприимчивость 339, 347
изомерия 71
колебательные спектры 322, 325, 327
монодентатные 33
окисление 118
перенос зарядов 312, 313
полидентатные 33
расщепление *d*-уровней в зависимости от стереохимии 256
реакции замещения 104—112, 121—132, 147—150, 176—182

Алюминий (III)

комpleксы, стереохимия 200
комpleксы с кислородсодержащими аддендами 201
триацетиласетонатокомплекс 91
триоксихинолятокомплекс 90
фторокомплексы 201

Амидоинверсия 67, 68

Амидореакция

зависимость от кислотно-основных свойств аддендов 140, 141
исследование с меченными атомами 140
комплексов 139
связь с трансвлиянием 142
спектрофотометрическое исследование 140, 142

Аминокислоты, комплексообразующая способность 90, 91

Аммиак

влияние комплексообразования на ИК-спектры 320, 321
типы колебаний 319

Аминогруппа

кислотный характер 139—143
реакционная способность атомов водорода 141, 142
ИК-спектры 321, 326—330

Амминокомплексы

ИК-спектры 320, 326, 327, 332
кислотно-основные свойства 285, 286
полярографическое исследование 294
стереохимия 197
типы 208, 209, 213, 214
устойчивость 156, 191, 198
УФ-спектры 310, 313—317
термическая устойчивость 360—362

Аномальная вращательная дисперсия 58

Асимметрическая индукция 66

Асимметрический синтез 65

Асимметрическое валентное колебание 319, 320

Атомные орбиты 248, 254

Ацетилацетон 90, 91, 203

Ацидокомплексы

геометрическая изомерия 46, 136
изомеризация 137
cobальта (III) 176
оптическая изомерия 56
получение 135—137
трансвлияние 137

Барий (II) 194—196

Бериллий (II)

амминокомплексы 195
галогенокомплексы 195
комплекс с ацетилацетоном 90, 194

комплексы с кислородсодержащими аддендами 194

Бихромат-ион

взаимодействие со щавелевой кислотой 46
получение 222
строение 221

Бренстеда теория кислот и оснований 280

Бъеррума метод расчета констант нестабильности 305

Валентное колебание
 связей металл-адденд 321
 симметрическое и асимметрическое 319
 Валентное состояние иона металла
 влияние на ИК-спектры 326
 кислотно-основные свойства комплексов 283, 284
 магнитный момент 345
 термическая устойчивость 358
 устойчивость комплексов 8, 9
 электропроводность растворов комплексов 269, 273
 Валентность
 главная 27, 28
 побочная 27, 28
 Валентных связей теория 249—254
 Вальденовское обращение
 в растворах комплексов 62
 влияние концентрации реагентов 63
 природы растворителя 65
 реагентов 62
 температуры реакции 64
 Ванадий (III), (IV) 8
 Ванадий (V) 207
 Виолеосоли 40
 Висмут (III) 206
 Внешнеорбитальные комплексы 8
 Внешнесферные ионы 27
 Внешняя координационная сфера 27
 Внутренняя координационная сфера 27
 Внутрикомплексные соединения 5, 33, 89
 изомерия 91
 применение в аналитической химии 93
 разрыв цикла 91
 строение кристаллической решетки 92
 Внутриорбитальные комплексы 92
 Внутрисферного замещения реакции 104—112, 121—132, 147—150, 176—182
 Водородная связь
 влияние на ИК-спектры 328, 330
 растворимость комплексов 361
 Вольфрам (IV) 208
 Вольфрам (V) 209
 Вольфрам (VI) 222, 225, 226
 Воккелена соль 40
 Вольфрама соль 40
 Вортмана соль 41
 Воспринимчивость
 диамагнитная 337—340
 ионов 338
 комплексов 340, 347, 348

Воспринимчивость
 магнитная 337
 заряд центрального иона 345
 строение комплекса 340—344
 устойчивость комплексов 346
 характер связей в комплексе 344
 парамагнитная 338
 растворов комплексов 346
 связевая 339, 348
 удельная 337
 Вращательная дисперсия
 аномальная 58
 нормальная 58
 удельная 336
 Вращательная способность
 влияние природы координирующих групп 56
 центрального иона 56
 оптически активных аддендов 57
 характера связи и геометрической изомерии 57
 комплексов 53
 молекулярная 56
 триоксалатокомплексов 56
 триизтилендиаминокомплексов 52, 60, 61
 удельная 55
 циклических комплексов 50—53
 этилендиаминокомплексов 52, 54—57, 60—68
 Вторая соль Косса 40
 Галлий (III) 200, 203
 Гафний (IV) 204, 205
 Геометрическая изомерия
 и координационное число центрального иона 42
 полярографическое исследование 293, 294
 связь с пространственным строением внутренней сферы 45
 Геометрические изомеры
 дипольные моменты 351
 ИК-спектры 324, 327, 328, 336
 кислотно-основные свойства растворов 285, 286, 290
 магнитная воспринимчивость 347
 номенклатура 38
 получение 47
 преимущественная устойчивость 48
 растворимость 48
 различия в химических свойствах 49
 различия в физико-химических свойствах 50
 рефрактометрические исследования 355
 свойства 48

- Геометрические**
 спектры поглощения в видимой
 и УФ-областях 311, 315, 318
 термическая устойчивость 50, 355,
 357
 электропроводность растворов
 271, 274, 276, 277
Германий (IV), гетерополисоедине-
ния 205
Гетерополисоединения 6
 непредельного типа 225
 предельного типа 224
 строение 225
 типы 224, 225
 устойчивость в растворе 224
 элементы, их образующие 224
Гиббса соль 40
Гибридизация орбит 249
Гидразин 79, 138, 281
Гипосохромный ряд 312
Гро соль 40
- Двойные соли (см. Ацидосоединения) 6, 14**
- Двухъядерные комплексы**
 геометрическая изомерия 215
 изомерия положения 75, 76
 кобальта (III) 55, 212—219
 оптическая изомерия 55
 платины (II), (IV) 211
- Дентатность координированных групп 33**
- Диастереоизомеры 60, 66**
- Диметилглиоксим комплексы**
 никеля (II) 93
 кобальта (III) 90, 180, 181
 палладия (II) 94
- Дипольный момент**
 влияние геометрической изомерии 352
 координационной емкости заместителя 353
 характера связи центральный ион — адденд 352
- Дисперсия вращательная**
 комплексов 57
 коэффициент 57, 58
 кривые 58, 61
- Дихроизм циркулярный 58**
- Донорно-акцепторные связи, природа 252**
- Дрекселя соль 51**
- Дюrrана соль 40**
- Железо (II) 30**
- Железо (III) 30**
- Жерара соль 40**
- Закомплексованность**
 применение для определения констант нестабильности 305, 306
 связь с константами устойчивости 264
 степенью образования 265
 функцией образования 265
- Закон Бера 299**
- Ламберта — Бера* 299, 300
 постоянства свойств 13
 состава 13
- Закономерность трансвлияния**
 ИК-спектры 332
 кислотно-основные свойства комплексов 290
 ковалентный характер комплексов 97, 171
 определение строения комплексов 164
 пути синтеза комплексов 101
 стереохимия комплексов 99, 103
 скорости реакций внутрисферного замещения 98
 термическая устойчивость комплексов 364
 устойчивость комплексов 102, 137
 характер связи центральный ион — адденд 171
 химия иридия (III) 161, 162, 164
 кобальта (III) 180, 181
 никеля (III) 157
 палладия (II) 147, 149
 платины (II) 97, 103—120
 платины (IV) 98, 121—139
 родия (III) 167, 168
 электропроводность растворов комплексов 274
- Зеленая соль Магнуса 40**
- Зеркальная изомерия (см. Оптическая изомерия)**
- Золото (I)**
 галогенокомpleксы, устойчивость в растворе 188, 189
 комплексы, стереохимия 187
 координационное число 187
 координация кислородсодержащих аддендов 192
 многоядерные комплексы 189
 роданокомплексы, устойчивость 193
 фосфинокомплексы 194
 цианокомплексы, устойчивость 193
- Золото (I) — золото (III), хлорокомплекс, стереохимия 189**
- Золото (III)**
 аминокомплексы 190

- Золото (III)**
 галогенокомплексы, устойчивость 188
 координационное число 30
 многоядерные комплексы 187, 189, 192
 стереохимия комплексов 188
 цианокомплексы устойчивость 193
 цианокомплексы ИК-спектры 325
- Иергенсена правило** 106—109
Изоксантосоль 70, 71
- Изомеризация** при нагревании 356
 реакции внутрисферного замещения 138
 реакциях окисления 137
- Изомерия**
 аддендов 71
 геометрическая (см. Геометрическая изомерия)
 координационная 72, 73
 координационная полимерия 12, 73—75
 оптическая (см. Оптическая изомерия)
 положения 72, 75
 связь с составом внутренней сферы 43—45
 солевая 70
 суммарная 71
 электронная 71
- Изомолярные серии** 300—303
- Изоморфизм** комплексных соединений платиновых металлов 159
- Изополисоединения** 6, 221
- Изотопный обмен** 287
- ИК-спектры**
 аминокомплексов 326
 антраксилата натрия 330
 асимметричные колебания 320
 валентные колебания 319—320
 влияние заряда комплекса 335
 изотопного состава аддена 333—334
 ковалентности связи центральный ион — адденд 322, 324
 водородных связей 324, 329, 331
 природы внешнесферных ионов 330
 центрального иона 322, 325
 прочности связей центральный ион — адденд 322
 устойчивости комплексов 322
 вырожденные колебания 319
 геометрических изомеров 324
 327, 336
- дважды вырожденные колебания 319
 деформационные колебания 319—320
 координированного этиленамина 323, 328
 маятниковые колебания 323, 328
 мостиковых групп 333
 нитросоединений 322, 324, 324—327
 отнесение полос поглощения 335
 применение 336
 симметричные колебания 320
 трансвлияние 332
 цианокомплексы 325
- Имидореакция** 139
- Индий (III)** 203
- Индуктивный эффект** 289
- Интеграл перекрывания** 249
- Иод (VII)**, гетерополисоединения 224
- Ионизационная метамерия** 69, 70
- Ионизационные метамеры**, определение строения 70
- Иридий (II)** 159
- Иридий (III)**
 аминокомплексы 159—161, 348
 ацидокомплексы 159, 160, 163, 318
 галогенокомплексы 159
 диамагнитная восприимчивость комплексов 348
 диоксалатокомплексы, геометрическая изомерия 47
 изомерия комплексов 160, 161
 изоморфизм с комплексами кобальта (III) и родия (III) 159
 ковалентность связей в комплексах 160
 координационное число 30
 нитрокомплексы 163—165
 оксалатокомплексы 162, 164
 пиридинокомплексы 159, 160
 реакции внутрисферного замещения 160—164
 сульфитокомплексы 160—163
 трансвлияние 97, 165
 цианокомплексы, ИК-спектры 325
- Иридий (IV)** 29, 159
- Кадмий (II)**
 аминокомплексы 198
 галогенокомплексы 199
 гидроксокомплексы 198
 стереохимия 197
 тиомочевинокомплексы 199
 цианокомплексы 199, 325

- Кальций (II)**
 аммиакаты 195
 орто-фенантролинокомплексы 195
 сульфатокомплексы 194
 этилендиаминтетраацетаты 196
- Карбонатосоединения** 80
- Кислотно-основные свойства аддендов** 139—142
- Кислотно-основные свойства комплексов** влияние величины заряда комплексного иона 283
 кислотно-основных свойств аддендов 140, 284, 288
 природы центрального иона и аддендов 287—290
 размера центрального иона 284
 индуктивный эффект 289
 представления *Вернера* 282
 связь с устойчивостью комплексов 287
 трансвлияние аддендов 290
- Клеве** соль 40
- Клешневидные комплексы** 77
- Кобальт (II)**
 динитродипиридинкомплекс 99
 дихлордипиридинкомплекс 10
 гексамины 8, 172
 диамины 174, 175
 координационное число 38, 171
 окисление комплексов 182, 183
 тетрамины 173, 178, 179
 триамины 173, 174
 триизтилентетраминокомплекс 86
 этилендиаминтетраацетаты 34
- Кобальт (III)**
 амминокомплексы 56, 280, 311, 314, 321, 332—342
 ацидокомплексы 10, 46, 66, 72
 гексамины 9, 52, 54, 55, 57, 67, 73, 78, 172
 гетерополисоединения 224
 геометрическая изомерия 48, 172, 173
 диамины 175
 закономерность трансвлияния 171, 180—182
 ионизационная метамерия 70
 колебательные спектры комплексов 319
 комплексы, изомеризация 177—180
 изомерия положения 76
 ИК-спектры 321, 325
 ионизационная метамерия 69, 70
 кислотно-основные свойства 182, 285, 286
- координационная метаметрия 72, 73
 координационная полимерия 74
 оптическая активность 61—64, 172
 особенности трансвлияния NCS-группы 181
 реакции внутрисферного замещения 176, 177
 содержащие во внутренней сфере недиссоциированные молекулы солей 176
 солевая изомерия 61, 70
 сольватная изомерия 69
 спектры поглощения оптических изомеров 61
 спектры поглощения в УФ- и видимой областях 310, 312—316
 спинспаренные 253
 спинсвободные 253
 стереохимия 175
 этилендиаминтетраацетаты 336
 координационное число 29, 171
 многоядерные комплексы 56, 211—220
 оптическая активность многоядерных комплексов 56
 пентамины 56, 80, 172, 179
 сверхкомплексные соединения 229
 трансвлияние 97, 171, 175, 180—182
 тетрамины 48, 53, 55, 62, 64, 65, 80, 173
 триамины 10, 66, 174
 устойчивость изомеров 48
- Комплексные соединения** 34
 анионного типа 39
 ацидокомплексы 46, 66, 109, 135, 137, 147, 156, 160, 163—165, 167, 176, 181, 182
 внешнеорбитальные 8
 внутриорбитальные 8
 изомерия (см. Изомерия)
 инертные 8, 252
 классификация 7, 8
 координационная полимерия 12, 73—75
 координационная теория *Вернера* 26—36
 лабильные 8, 252
 метастабильный характер 9
 названия 40, 41
 неравновесные 8
 номенклатура 36, 38, 39
 оптическая активность 48—56
 поликоординационные 72
 правило фаз 14
 применение 14—16
 равновесные 8

- Комплексные соединения**
 реакции внутрисферного замещения 13
 стереохимия с координационным числом
 два 252
 три 252
 четыре 34, 35, 252
 пять 10, 252
 шесть 35, 36, 252
 семь 10, 204, 252
 восемь 10, 204, 252
 девять 10, 204
 стерические препятствия 85
 термическая устойчивость 356
 типы 6
- Комплексы с**
 ацетилациетоном 82
 гидразином 77
 гликоколом 90
 диметилглиоксимом 90
 диоксимами 93
 оксиоксимами 94
 8-оксихинолином и его производными 94
 салицилальдегидом 82
 триазином 80
 триэтилентетрамином 86
 этилендиаминететрауксусной кислотой и ее производными 77, 81
- Константы нестабильности**
 метод изомолярных серий 300—303
 общие 262
 определение калориметрическим методом 268
 кинетическим методом 267
 колориметрическим методом 267
 криоскопическим методом 268
 методом замораживания 267
 ионного обмена 267
 радиоактивных индикаторов 267
 распределения 267
 растворимости 267, 366—370
 электропроводности 267, 277, 278
 полярографическим 267, 296—298
 потенциометрическим 267
 спектрофотометрическим 267, 305—307
 эбулиoscопическим 268
 промежуточные 261
 связь с термодинамическими функциями 266
 связь с энталпийей 266
 связь с энтропией 266
 связь со свободной энергией 266
 ступенчатые 262
 суммарные 262
- Константы устойчивости**
 общие 263
 промежуточные 263
 расчет по методу Бъеррума 306, 307
 по методу Ледена 367
 суммарные 263
- Координационная емкость алленов**
 33, 77
- Координационное число**
 аналитическое 32
 влияние валентного состояния элемента 30, 31, 358
 природы внешнесферных ионов 31
 внутрисферных групп 31
 радиуса центрального иона 31
 температуры 31
 восемь 10, 204, 252
 два 251
 девять 10, 32, 204
 кристаллографическое 32
 пять 10, 32, 252
 семь 10, 32, 204, 252
 три 32, 251
 четыре 32, 34, 35, 252
 шесть 32, 35, 36, 252
- Координационная изомерия** 73
- Координационная полимерия** 73—75
- Координационные полимеры**
 переход в мономер *транс*-строения 356, 359
 термическая устойчивость 356
- Координационные соединения** (см. Комплексы)
- Косса** соль 40
- Коттона** эффект 58
- Коэффициент**
 амилоинверсии 68
 вращательной диоперсии 58
 погашения 300
 поглощения 300
- Кремний (IV), гетерополисоединения** 205, 224
- Кристаллическое поле**
 кубическое 255
 октаэдрическое 255—257
 параметр расщепления 257
 предельный случай сильного и слабого поля 252, 256, 257
 расщепление *d*-уровней 257
 спектры комплексов 312
 теория 254—258
 тетраэдрическое 255, 257
 эн ergия стабилизации 258
- Кристаллосольваты комплексных соединений** 356
- Кроцеосоли** 40

- Ксантосоль 70, 71
 Курнакова правило 112, 113
Литий (I) 185, 186
 Лантаноиды (III) 202
 Лиганды (см. Адденды)
 Литтона соль 40
 Лифицица правило 59
 Лютеосоли 40
- Магний (II)**
 ацетилацетонат 194
 оксихинолят 196
 орто-фенантролинокомплекс 195
 сульфатокомплексы 194
 фторокомплексы 194
 этилендиаминтетраацетат 196
- Магнитная восприимчивость**
 геометрических изомеров 348
 «ковалентных» комплексов 339, 340
 комплексов в растворе 346
 многоядерных комплексов 347
 определение заряда центрального иона 347
 определение строения комплекса 341
 сопоставление с устойчивостью комплексов 346, 347
- Магнуса соль** 40
Марганец 210, 224, 325
Медь (I)
 арсинокомплексы 194
 галогенокомплексы 186—190
 комплексы с серусодержащими аддендами 191, 192
 комплексы, стереохимия 185, 186
 устойчивость в растворе 188
 цианокомплексы 193
- Медь (II)**
 аминокомплексы, устойчивость 190, 191
 внутримолекулярные соединения 186
 динамидогалогенокомплексы 189
 комплекс с салицилальдоксимом 94
 с триэтилентетрамином 86
 комплексы стереохимия 186
 координационное число 31
 координационная кислородсодержащих аддендов 192
 сверхкомплексные соединения 229
 тетрамины 186
 устойчивость комплексов в растворе 188
 цианокомплексы 325
- Мезоформа** 56
- Меланохлорид** 40
Метод активных рацематов 60
Многоядерные комплексы 5, 213—220
 изомерия 214
 изомерия положения 75
 координационные полимеры 75
 определение строения 217—219
 оптическая активность 56
 типы реакций 215, 216
- Молибден** 209, 222
Молярная поляризация 350
Морланда соль 40
Мостиковые группы 5, 213
 реакционная способность 216, 218
- Мостиковые соединения** (см. Многоядерные соединения) 216
- Мышьяк (V)** 206, 224
- Натрий (I), бензоилацетат** 185
Никель (II)
 аминокомплексы 154, 158
 ацидокомплексы 156
 возможность существования тетраэдрических комплексов 154
 гексамины 154
 диамины 99, 155
 диметилглиоксимат 90
 изомерия комплексов 155
 многоядерные комплексы 155, 158
 октаэдрические комплексы 154
 пентамины 155
 плоские комплексы 154
 проблема трансвлияния 156—158
 тетрамины 86, 155
 стереохимия 154
 этилендиаминосоединения 155
- Ниобий (V)** 207
Нормальная вращательная дисперсия 58
Нормальные ряды изменения термической устойчивости комплексов 364
- Оптическая активность**
 связь со спектрами поглощения 59
 с геометрической изомерией 54
- Оптическая изомерия**
 амило-имидопревращения 67
 асимметрия аддендов 55
 комплексов с полидентатными аддендами 54—56
 координация оптически активных аддендов 53
 определение конфигурации 59
 энантиоморфные формы 59
 окислительно-восстановительные реакции 67

Оптическая изомерия
разделение изомеров методом растворимости 60
различия в свойствах изомеров 51
реакции с изменением конфигурации 67
реакции без изменения конфигурации 67
типы соединений 51—53
устойчивость изомеров 53, 54

Олово (II) 204, 205
Олово (IV) 205

Палладий (II)
амминокомплексы 147—153
аминокомплексы, ИК-спектры 321
ацидосоединения, взаимодействие с аминами 149
диамины 147—149
закономерность трансвлияния 147, 148, 153
изомеризация комплексов 153
изомерия комплексов 147, 148, 153
изоморфизм с соединениями платины (II) 147
комpleксы с третичными арсинами и фосфинами 147, 148
магнитная восприимчивость комплексов 348
метиламинокомплексы 148
пиридинокомплексы 148, 149
правило циклов 147
пропиламиносоединения 148, 149
различия в свойствах геометрических изомеров 152
реакция совместной кристаллизации 150
сверхкомплексные соединения 229
строение комплексов 147, 148
тиомочевинокомплексы 150
транс-расщепление тетраминов 150
электропроводность растворов 273
этиламиносоединения 148, 149
этилендиаминокомплексы 148, 149

Палладий (IV) возможность существования 151, 153

Перекрывание орбит 249

Пейроне правило 109

Пейроне соль 20, 40

Платина (II)
аминокомплексы 142, 143
аминокомплексы, ИК-спектры 332

ацидокомплексы 104, 105, 110, 111—117, 325
бромокомплексы 104, 105, 355—362
влияние β -излучения 139
галогенокомплексы 351
гидроксиламинокомплекс 104—108, 111, 116—119
гидроксокомплексы 117, 118
диамагнитная восприимчивость комплексов 347, 348
диамини 11, 12, 48, 98, 104, 105, 121
закономерность трансвлияния 97, 103—120
комплексы с аминокислотами 90, 91
комплексы с третичными фосфинами 110—113, 352
комплексы с тиомочевиной 102, 108, 110—113
координационное число 30, 31
координационные полимеры 13
моноамины 104, 105
окисление 115
пиридинокомплексы 104, 105, 111
получение комплексов 120
превращения в растворе комплексов 99
реакции совместной кристаллизации 113, 114
сверхкомплексные соединения 229, 230
спектры поглощения 310, 316, 318
термическая устойчивость 76, 359, 370
тетрамини 116, 117
триамины 104, 105
трихлоронитроплатинат (II) калия 111
хлорокомплексы 109—111, 113, 114, 356—362
цианокомплексы 109—114, 119, 325
этиламинокомплексы 111
этилендиаминокомплексы 105
этиленсодержащие комплексы 108, 112
электропроводность растворов комплексов 268—279

Платина (II) — платина (IV), многоядерные комплексы 211

Платина (IV)
амидоинверсия 68
амидореакция 140, 141
аммиогруппа, низкое трансвлияние 128
ацидосоединения 135—137

- Платина (IV)
 бромокомплексы 101
 восстановление комплексов 138, 139
 галогенокомплексы 101, 127
 гексамины 128, 140, 141
 гидроксокомплексы 99, 100, 101, 121–125, 133
 диамагнитная восприимчивость 348
 диамины 45, 48, 99–101, 122–127
 ИК-спектры комплексов 321
 изомеризация комплексов 137, 138
 ионизационная метамерия 70
 кислотно-основные свойства 285–290
 комpleксы, получение 115–118
 координационное число 30, 31
 нитратокомплексы 131
 нитрогруппа 121
 пентамины 127, 128, 138, 137, 143
 реакция совместной кристаллизации 133
 ряд трансвлияния 98, 121
 сольватная изомерия 69
 тетрамины 46, 47, 48, 101, 138, 139, 143, 144
 триамины 46, 101, 138, 139, 140, 141
 хлораминокомплексы 142, 143, 144, 145
 Полигалиды 6, 7
 Полидентатные аденды 33, 34
 Полимеры координационные 73–75
 Полисульфиды 6
 Полярографическое исследование 291–298
 Полициклические системы 82
 Правило циклов 77, 78, 147
 Празеосоли 40
 Пурпуреосоли 40
Разделение оптических изомеров
 метод адсорбции на оптически активном кварце 62
 самопроизвольной кристаллизации 66
 растворимости диастереоизомеров 60
 Растворимость комплексов 364–368
 влияние образования водородных связей 365
 природы аддендов 365, 366
 размеров ионов 363–366
 образования координационных связей 365
 применение 366–369
 Расщепление электронных уровней в полях различной симметрии 255
 Рацематы 57
 Рацемизация 57
 Реакции внутрисферных заместителей 139
 Реакции совместной кристаллизации 98, 99
 Рейзе второго основания хлорид 41
 Рейзе первого основания хлорид 20, 41
 Рейнеке соль 40
 Рений, комплексообразующая способность 210
 Рефракция
 атомная 354, 355
 ионная 354, 355
 координатная 355
 молярная 354
 применение 355, 356
 связевая 354, 355
 Родий (I), комплексообразующая способность 166, 170
 Родий (II) комплексообразующая способность 166
 Родий (III)
 гексамины 166
 гексацидокомплексы 167
 геометрическая изомерия комплексов 167, 169
 диамины 167
 кислотно-основные свойства комплексов 285
 многоядерные комплексы 167
 моноамины 167
 оптическая изомерия комплексов 170
 пентамины 166
 пентацидокомплексы 167
 тетрамины 166
 трансвлияние 97, 167
 триамины 166
 Розеосоли 40
 Рокура соль 40
 Ртуть (II)
 амминокомплексы 198
 галогенокомплексы 199
 гидратокомплексы 198
 комплексы с тиомочевиной 199
 стереохимия комплексов 197
 цианокомплексы 199, 324
 Руссена соль 41
 Рутений (III) 67, 284
 Сверхкомплексные соединения 6, 228
 230
 Свинец (II)
 амминокомплексы 205

- Свинец (II)**
 галогенокомплексы 205
 координационные числа 203—
 204
 стереохимия комплексов 203—
 204
 фторокомплексы 204
Серебро (I)
 аминокомплексы 190—191
 галогенокомплексы 188, 189
 комплексы с серусодержащими
 аддендами 191—192
 координационные числа 187
 координация кислородсодержа-
 щих заместителей 192
 многоядерные соединения 189
 стереохимия комплексов 187
 устойчивость комплексов в рас-
 творе 188
 цианокомплексы 193, 324
Серебро (II) 187
Серебро (III) 190, 191
Симметрия комплекса
 оптическая изомерия 51
 ИК-спектры 324—327, 336
Скандий (III)
 фторокомплексы 201
 сольватная изомерия 69
Спектрофотохимический ряд 312
Спектры поглощения комплексов
 закон *Бера* 299
 закон *Ламберта — Бера* 300
 влияние дипольного момента ад-
 дендов 317
 природы аддендов 311, 312
 прочности связи центральный
 ион — адденд 312—313
 характера связи центральный
 ион — адденд 312—313
 изучение комплексообразования
 в растворе 300—306
 природа второй полосы поглоще-
 ния 313
 первой полосы поглощения 310
 теория кристаллического поля 312
Спектры переноса зарядов 313, 314
Стабилизация валентных состояний
 29, 30, 295
Степень образования комплекса
 связь с законом комплексованностью
 264
 с константами устойчивости 265
 с функцией образования 265
Стереохимия комплексов
 теория валентных связей 252
 кристаллического поля 256
 характер расщепления уровней в
 полях различной симметрии
 255—257
- Стерические препятствия в комплек-
 сах** 83—87
Строение комплексных соединений
 концепция *Сиджвика* 246—247
 поляризационные представления
 240—242
 расчеты *Магнуса* 235—239
 теория валентных связей 252
Косселя 232—240
 кристаллического поля 255—258
Льюиса 243—246
 молекулярных орбит 258—261
Стронций (II) 194
Сульфатокомплексы 80
**Сульфатогруппа, тенденция к ком-
 плексообразованию** 160—163, 169
Сурьма (V)
 гетерополисоединения 206, 224
 комплексообразующая способ-
 ность 206
- Таллий (I)**
 аминокомплексы 203
 галогенокомплексы 200, 203
Тантал (V) 207
Теллур (VI), гетерополисоединения
 224
- Теория**
 валентных связей 248—254
 координационная 23—36
 кристаллического поля 254—261
 молекулярных орбит 258—261
 строения Гофмана 18
Грема 17
Иергенсена 22—26
- Термическая устойчивость**
 ацидокомплексов 363
 влияние радиуса комплексообра-
 зователя 358
 размера адденда 359, 360
 дипольного момента адденда 361
 заряда центрального иона 358
 ковалентности связи центральный
 ион — адденд 358
 природы аддендов 357, 358
 внешнесферных заместителей 357,
 358, 363
 центрального иона 356—361
 циклообразования 360, 361
 катионного типа 363
 комплексов 356—362
 координационных полимеров ZrC
 обращение ряда 364
 трансвлияние 357, 363
- Тиомочевина** 102, 10°
**Тиосульфатокомп-
 лекс** 251, ?.

- Титан (IV) 204
 Торий (IV) 204, 205
 Трансактивность (см. Трансвлияние)
 Трансвлияние
 аквагруппы 98, 99
 амминогруппы 98
 галогеногруппы 98
 нитрогруппы 99
 отступление от закономерности 133
 природа центрального иона 97, 98
 пути синтеза комплексов на основе 101
 различие в свойствах геометрических изомеров 99
 строение комплексов 97
 спектры поглощения комплексов 332
 термическая устойчивость комплексов 356, 302
 тип связей 97
 цианогруппы 98
Транс-расщепление 106
Транс-эlimинирование 106
- Уран** (VI)
 галогенокомплексы 209
 изополисоединения 222, 223
 комплексообразующая способность 209
 Устойчивость комплексов
 в растворе 262
 влияние природы аддендов 87
 стереохимия аддендов 86
 циклообразования 82—89
 изучение методом растворимости 366—368
 методы определения 267, 268
- Фишера** соль 41
Флавосоль 40
Фосфор 206, 224, 225, 228
Функция образования 263
 связь с закомплексованностью 265
 константами устойчивости 263
 степенью образования 265
- Хелатные** комплексы 34, 77
Хлораминокомплексы 142—145
Хром (III)
 аквакомплексы 47, 70
 святокомплексы 208, 321
 природные комплексы 66, 72, 209
 размеров и проявления транс-образования
 связей 365
 применение 366—367, 371
- кислотно-основные свойства комплексов 280—285
 многоядерные комплексы 211—220
 три (*d*-аланино) комплекс, оптическая изомерия 66
 спектры поглощения 313, 315
- Хром** (VI), изополисоединения 209, 221, 222
Хунда правило 249
- Цейзе** соль 41
Центральный ион 26
- Цианогруппа**
 ИК-спектры 325
 мостиковая 193
 прочность связи 109
 соединения с хромом 72
 cadмием, цинком и ртутью 197, 199, 200
 меди, серебром и золотом 187, 193
 платиной (II) 109, 114
 (IV) 134, 145, 146
 трансвлияние 109
- Циклические** комплексы 33, 77—95
 оптическая активность 52—54
 стереические особенности 81—86
 термическая устойчивость 359—360
 устойчивость в растворе 82—84
- Циклообразование** 77—95, 360—362
- Циклы**
 восьмичленные 82, 83
 пятичленные 80
 семичленные 82, 83
 трехчленные 77
 четырехчленные 80
 шестичленные 80
- Цинк** (II)
 галогенокомплексы 198, 199
 гидроксокомплексы 198
 комплексы с аммиаком 198
 с 8-оксихинолином 92
 с триэтилентетрамином 86
 комплексы, стереохимия 197
 цианокомплексы 199
- Цирконий** (IV)
 координационное число 204
 оксалатокомплекс 205
 сульфатокомплекс 205
 фторокомплекс 204
- Циркулярный** дихроизм 58
- Цисвлияние** 97
- Цис-транс-изомерия** (см. Геометрическая изомерия)

- Частичный асимметрический синтез 65
Чугаева правило циклов 77, 78
Щелочноземельные металлы 195
Щелочные металлы 184, 185
Экзотермические реакции 355
Электропроводность
 влияние заряда комплекса 271
 природы центрального иона 272—274
 размера иона 273
 состава внешней сферы 268—270
 строения комплекса 271—276
 трансвлияние 274—275
- циклообразование 277
изучение превращений в растворах 280
Энантиоморфные формы 59
Энергия стабилизации кристаллического поля 258
Эрдмана соль 41
Этилен, высокое трансвлияние 108, 112
Этилендиамин 321
Этилендиаминтетрауксусная кислота 33
Эффект Коттона 58
Эффективный атомный номер 247
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	3
Введение	5
Г л а в а I. Теория строения комплексных соединений	17
§ 1. Ранние теории строения комплексных соединений	17
§ 2. Координационная теория Вернера	26
§ 3. Элементы стереохимии комплексных соединений	34
§ 4. Номенклатура комплексных соединений	36
Г л а в а II. Изомерия комплексных соединений	42
Изомерия соединений, содержащих в своем составе одну координационную сферу	42
§ 1. Геометрическая изомерия	42
§ 2. Оптическая изомерия комплексных соединений	51
§ 3. Кислотно-основные свойства комплексных соединений .	69
§ 4. Ионизационная метамерия	69
§ 5. Солевая изомерия	70
§ 6. Некоторые особые типы изомерии	71
Изомерия комплексных соединений, содержащих в своем составе несколько координационных сфер	72
§ 1. Координационная изомерия	72
§ 2. Координационная полимерия	73
§ 3. Изомерия положения	76
Г л а в а III. Циклообразование	77
§ 1. Циклические соединения	77
§ 2. Влияние на устойчивость циклических соединений различных факторов	79
§ 3. Внутрикомплексные соединения	89
Г л а в а IV. Взаимное влияние внутрисферных заместителей. Закономерность трансвлияния	96
Г л а в а V. Химия комплексных соединений двухвалентной платины .	103
§ 1. Правило Иергенсена	106
§ 2. Правило Пейроиे	109
§ 3. Правило Куриакова	112
§ 4. Реакции совместной кристаллизации	113
§ 5. Окисление комплексных соединений двухвалентной платины	115

§ 6. Комплексные соединения двухвалентной платины, содержащие в своем составе недиссоциированные молекулы	119
§ 7. Получение комплексных соединений двухвалентной платины	120
Г л а в а VI. Химия комплексных соединений четырехвалентной платины	
§ 1. Закономерность трансвлияния в химии Pt (IV)	121
§ 2. Гидроксоединения четырехвалентной платины. Реакции нейтрализации	133
§ 3. Реакции совместной кристаллизации	133
§ 4. Ацидосоединения четырехвалентной платины	135
§ 5. Изомеризация комплексных соединений платины	137
§ 6. Реакции восстановления комплексных соединений Pt (IV)	138
§ 7. Реакции внутрисферных заместителей	139
Г л а в а VII. Химия двухвалентного палладия	147
§ 1. Взаимодействие ацидосоединений двухвалентного палладия с аминами	147
§ 2. Расщепление тетраминопроизводных двухвалентного палладия до диаминов	148
§ 3. Взаимодействие соединений палладия (II) с тиомочевиной	150
§ 4. Реакция совместной кристаллизации	150
§ 5. Окисление комплексных соединений палладия	151
Г л а в а VIII. Химия комплексных соединений двухвалентного никеля	154
Г л а в а IX. Химия комплексных соединений ирида	159
Г л а в а X. Химия комплексных соединений родия	166
Г л а в а XI. Химия комплексных соединений кобальта	171
§ 1. Общий обзор комплексных соединений двух- и трехвалентного кобальта	172
§ 2. Соединения, содержащие во внутренней сфере молекулы недиссоциированных солей	176
§ 3. Реакции внутрисферного замещения	176
§ 4. Реакции окисления соединений двухвалентного кобальта	182
Г л а в а XII. Положение элемента в периодической системе и его способность к комплексообразованию	184
§ 1. Первая группа элементов периодической системы. Главная подгруппа	184
§ 2. Вторая группа элементов периодической системы	194
§ 3. Третья группа элементов периодической системы	200
§ 4. Четвертая группа элементов периодической системы	203
§ 5. Пятая группа элементов периодической системы	205
§ 6. Шестая группа элементов периодической системы	207
§ 7. Седьмая группа элементов периодической системы	210
Г л а в а XIII. Многоядерные соединения. Полисоединения. Сверхкомплексные соединения	211
§ 1. Многоядерные соединения	211
§ 2. Изополи- и гетерополикислоты и их соли	221
§ 3. Сверхкомплексные соединения	228
Г л а в а XIV. Обзор теоретических представлений о строении координационных соединений	232
§ 1. Электростатическая теория Косселя	232
§ 2. Поляризация ионов и молекул	240

§ 3. Теория Льюиса. Концепция Сиджвика об эффективном атомном номере	243
§ 4. Современные теоретические представления о строении комплексных соединений	247
Глава XV. Физико-химические методы исследования комплексных соединений	262
§ 1. Устойчивость комплексных соединений в растворе	262
§ 2. Электропроводность растворов комплексных соединений	268
§ 3. Кислотно-основные свойства комплексных соединений	280
§ 4. Полярографическое исследование комплексных соединений	291
§ 5. Спектры поглощения комплексных соединений	299
§ 6. Магнитная восприимчивость комплексных соединений	377
§ 7. Дизэлектрическая постоянная и дипольные моменты комплексов	348
§ 8. Рефрактометрия	353
§ 9. Термическая устойчивость комплексных соединений	356
§ 10. Растворимость комплексных соединений	364
Условные обозначения некоторых сложных аддендов	371
Предметный указатель	374

Наталья Николаевна Желиговская

Илья Ильич Черняев

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор Г. Г. Исупова

Переплет художника В. З. Казакевича

Худ. редактор И. К. Гуторов

Технический редактор С. П. Передерий

Корректор Л. З. Черникова

T-13395.
Формат 60×90 $\frac{1}{16}$.
Изд. № ХИМ — 160.

Сдано в набор 3/VIII 1965 г.
Объем 24,25 печ. л.

Подп. к печати 28/X 1966 г.
Уч.-изд. л. 22,75.
Цена 90 коп.

Б 3—46/16 от 21/VI 1966 г.
Москва, И-51, Неглинная ул., д. 29/14,
Издательство «Высшая школа»

Московская типография № 8 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР,
Хохловский пер., 7. Зак. 1688