

ПОЛИМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*И. Хайдук (Румыния)**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1124
I. Систематика неорганических полимеров	1126
II. Низкомолекулярные координационные полимеры	1128
1. Циклические координационные полимеры с координационным числом 4	1128
2. Координационные полимеры с координационным числом 6 и 8	1133
Аллоксиды	
III. Высокомолекулярные координационные полимеры	1136
1. Полимерные комплексы с координационным числом 2 и 3	1136
2. Полимерные комплексы с координационным числом 4	1136
А. Комплексы с квадратными плоскими единицами	1137
Б. Комплексы с тетраэдрическими единицами	1138
3. Полимерные комплексы с координационным числом 6	1140
IV. Полимеры с недостатком электронов (электроно-дефицитные полимеры)	1147
V. Клешневидные (хелатные) полимерные соединения	1151
VI. Образование координационных полимеров в растворе	1155
1. Образование координационных полимеров в водном растворе	1155
2. Образование координационных полимеров в жидким аммиаке	1162
VII. Перспективы, вопросы для исследования	1166

ВВЕДЕНИЕ

Широкое практическое применение полимерных соединений и теоретические вопросы химии полимеров определяли в последние годы развитие исследований в этой области. В настоящее время большое внимание уделяется неорганическим и элементоорганическим полимерам.

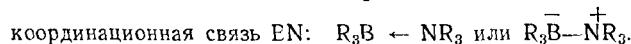
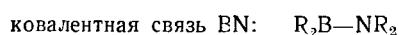
Применение понятия о полимерии в неорганической химии является одним из факторов, которые определили в последнее время успехи этого раздела химии, меняя наши представления об отношении между органической и неорганической химией. Если в 1952 г. считалось¹, что «органическая химия оказывается наукой о более высокой форме организации материи, чем неорганическая химия» и «неорганическая химия имеет дело главным образом с относительно простыми молекулами», то сейчас это было бы неправильно. Многие структуры, известные только в органической химии, стали известны и в неорганических молекулах, например циклические^{2,3} и высокомолекулярные^{2,4-14} неорганические полимеры и т. д. Определение молекулярного веса и изучение структуры неорганических соединений, например $PdCl_2$, $CuBr_2$, $Be(CH_3)_2$, показало, что они часто бывают полимерными. Многие соли не имеют островного строения (образованного из независимых ионов или молекул), а являются полимерами, имеющими ковалентные или координационные связи с более или менее ионным характером.

Неорганические полимеры, к которым мы привыкли, являются в основном производными металлоидов, высокомолекулярный скелет

* I. Haiduc Facultatea de Chimie, Universitatea «Babes — Bolyai», Cluj, R. R. România.

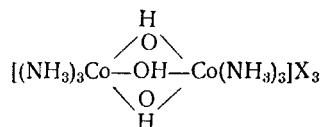
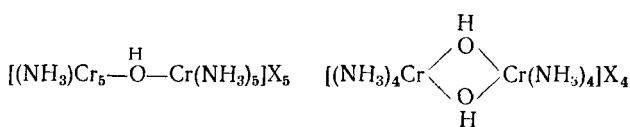
которых образуется нормальными ковалентными связями. В опубликованных обзорах^{2, 4–8} за некоторыми исключениями^{4, 10}, рассматриваются только эти неорганические полимеры. Однако возможно и получение полимеров, в которых молекулярный скелет образуется координационными связями. Эта возможность вытекает из следующих соображений.

Так как безразлично, что два электрона ковалентной связи происходят от того же атома или от двух различных, координационная связь не различается существенно от «нормальной ковалентной связи»^{15, 16}. При образовании координационной связи из-за смещения электронов появляются электрические заряды (откуда название «полярной связи»). Например:



Следовательно, существование высокополимеров, образуемых нормальными ковалентными связями, ведет к выводу, что такие полимеры могут образоваться и на основе координационных связей¹⁷.

Еще в классический период химии комплексных соединений были синтезированы многоядерные комплексы, в которых координационные октаэдры объединяются общими вершинами, ребрами или гранями, т. е. между центральными атомами образуются 1,2 или 3 мостиковых связей. Например:



Отсюда можно сделать вывод о том, что такими мостиковыми связями могут быть соединены несколько координационных центров. Химия комплексных соединений долго не могла ответить на вопрос, возможно ли получить высокомолекулярные полимеры на этом принципе.

Координационные связи увеличивают число связей между атомами, путем вовлечения большего числа электронов и незаполненных орбит¹⁶. Атомы металлов образуют координационные донорно-акцепторные связи, образуя число связей, превышающую нормальную валентность за счет свободных орбит. Металлоиды образуют мостиковые связи, используя неподеленные пары электронов. Такие группы, как $\text{—}\overset{\text{—}}{\text{O}}\text{H}$, $\text{—}\overset{\text{—}}{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{—}\overset{\text{—}}{\text{S}}\text{H}$, $\text{—}\overset{\text{—}}{\text{Cl}}$, $\text{—}\overset{\text{—}}{\text{Br}}$ и др. могут образовать мостиковые связи, но молекула NH_3 , имеющая только одну пару неподеленных электронов, не может образовать больше одной связи и в полимере может быть только конечной группой.

Рентгенографическое изучение неорганических соединений показало полимерную природу многих «простых» и комплексных соединений^{4, 7, 11–14}, в которых полимеризация обязана образованию координационных связей.

На основе координационных связей могут образоваться и низко-, и высокомолекулярные структуры, такие как хлорид палладия $PdCl_2$.

В химии координационных полимеров более важным, чем валентность, является понятие «связности» (Bindigkeit, bondability) атома, т. е. число связей, которые он образует с другими атомами. Практически это совпадает с координационным числом (к. ч.).

Шмидт-Дюмон^{18, 19} использует для этих соединений термин «высокополимерные координационные соединения» (hochpolymeres Koordinationsverbindungen), Шварценбах²⁰ — термин «высокомногоядерные комплексы» (Hochpolyunsäre). В этом обзоре мы используем термин «координационные полимеры» для низко- и высокомолекулярных полимеров. Мы считаем координационными полимерами все полимерные соединения, содержащие атомы, которые образуют число связей, большее, чем то число связей, которое соответствует валентности данного элемента. Этот класс включает полимеры как образующиеся донорно-акцепторными связями, так и электронно-дефицитные полимеры с многоцентровыми связями. Во всех случаях полимеризация основывается на склонности элементов к максимальному использованию валентных электронов и свободных орбит с образованием ковалентных, дативных, координационных или многоцентровых связей (о видах химических связей, см. обзор Сыркина¹⁶). Такие полимеры могут образовать бор, переходные металлы и элементы главных подгрупп, имеющие валентность меньше к. ч. Все эти элементы имеют склонность образовывать число связей, превышающее их валентность; одной из возможностей осуществления этой тенденции является полимеризация.

Отметим, что полимерные соединения элементов, имеющих к. ч., равное валентности, например Mo, W, Te (к. ч.=6, валентность =6) нельзя считать координационными полимерами. Конденсированные кислородные соединения этих элементов составляют класс изополи-соединений, которые являются обычными ковалентными полимерами.

Координационным полимерам было посвящено два обзора^{10, 19}, третий²¹ нам известен только по журналу Chemical Abstracts.

Здесь мы рассмотрим различные аспекты химии и строения координационных полимеров и попытаемся включить эти соединения в общую систему неорганических полимеров. Число известных координационных полимеров еще невелико; существует много возможностей получения новых видов координационных полимеров. Поэтому, в данной работе мы рассмотрим, кроме описанных в литературе работ, некоторые неиспользованные еще пути, в той мере, в которой имеющиеся сведения позволяют определить некоторые перспективы развития этой области.

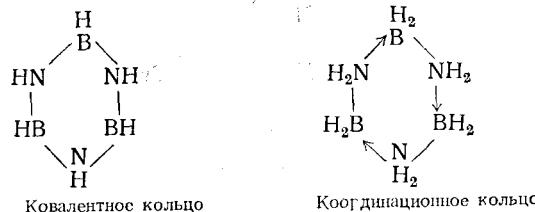
I. СИСТЕМАТИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Для уточнения места координационных полимеров в химии высокомолекулярных соединений надо рассмотреть классификацию неорганических полимеров. Берлин и Парини^{5, 6} делят все полимеры на: а) органические, б) элементоорганические и в) неорганические,— в зависимости от состава главной цепи. Элементоорганические полимеры содержат в цепи и другие элементы кроме углерода (B, Si, Ge, P, As, Sb и т. д., металлы); неорганические полимеры не содержат углерода в главной цепи. Известны как элементоорганические координационные полимеры (хелатные или клешневидные), так и чисто неорганические координационные полимеры.

В опубликованных обзорах^{5-8, 10} не делается различия между низко- и высокомолекулярными полимерами. Часто под названием «макромолекула» подразумеваются и тримеры и тетрамеры, являющиеся, по большей части, циклическими соединениями.

Неорганические циклические соединения обладают определенными особенностями³ и поэтому отличаются от высокомолекулярных полимеров.

По нашей классификации^{2,3}, моноциклические соединения делятся на: а) гомоциклические — цикл которых образован из однородных атомов. Например S_8^{22} , $(AsCH_3)_5^{23}$, $(PCH_3)_5^{24}$, и т. д.; б) псевдогетероциклические или чередующиеся (альтернативные), в которых цикл образован чередованием двух элементов А и В, например:



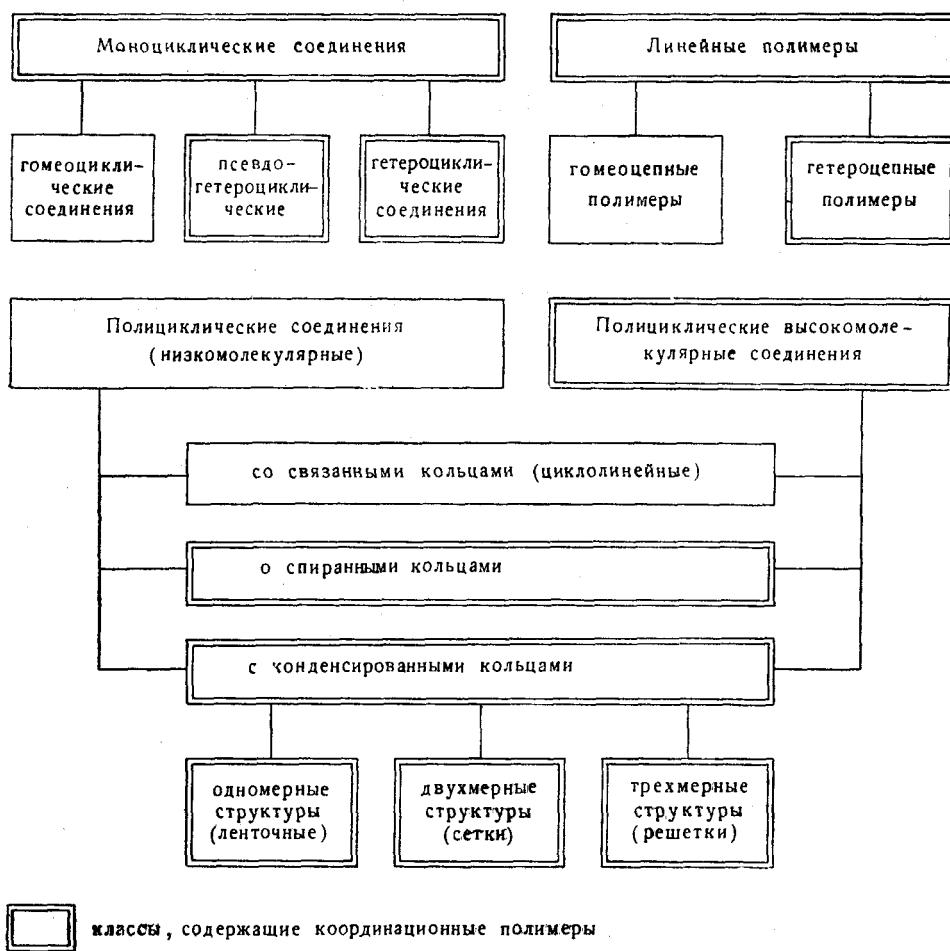
в) *истинные гетероциклические соединения*, как S_7NH^{25} , $R_6Si_3O_2NH^{26}$ и другие.

Координационные циклические полимеры почти исключительно состоят из чередующихся (альтернативных) колец: в кольце чередуются

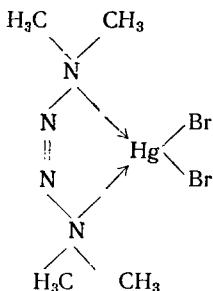
ТАБЛИЦА 1
Классификация неорганических полимеров

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ



атомы донора с атомами акцептора. Известно очень мало примеров истинных гетероциклических соединений, содержащих координационные связи, например, комплекс тетраметилтетразена с бромом ртути²⁷:



Для высокомолекулярных неорганических полимеров предлагается следующая классификация: а) гомоцепные полимеры и б) гетероцепные полимеры^{2, 4, 28}. Конечно все координационные полимеры гетероцепные.

В табл. 1 дана схема классификации неорганических полимеров.

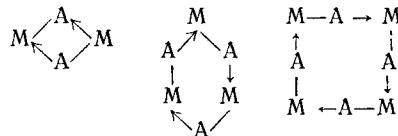
Координационные полимеры можно систематизировать на основе стереохимического критерия, по структурной единице полимера: а) полимеры с тетраэдрическими структурными единицами (к. ч. 4); б) полимеры с квадратными плоскими структурными единицами (к. ч. 4); в) полимеры с октаэдрическими структурными единицами (к. ч. 6); г) полимеры с кубическими структурными единицами (к. ч. 8); д) полимеры с разными структурными единицами (разные к. ч. в структуре).

II. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В этом разделе мы рассмотрим соединения с малой степенью полимеризации. В этот класс входят циклические координационные соединения (образующиеся из тетраэдрических структурных единиц) и некоторые полимеры, содержащие тяжелые элементы (с молекулами, образованными из октаэдрических структурных единиц).

1. ЦИКЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 4

Когда какое-нибудь соединение содержит одновременно в молекуле донорный и акцепторный элементы, в отсутствие других координационно-активных молекул возможна полимеризация за счет координационных связей. Образующиеся полимеры с низким коэффициентом полимеризации (димеры, тримеры, тетramerы, гексамеры), являются обычно циклическими соединениями. Если M — акцептор, A — донор, то молекулы MA могут полимеризоваться за счет координационных связей:



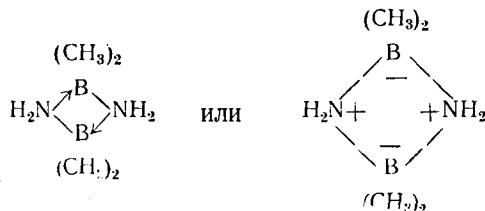
Известны такие циклические соединения, в которых M = B, Al, Ga, In и т. д. Если M имеет к. ч. = 4, то циклические полимеры имеют структуры, состоящие из тетраэдрических структурных единиц, соединенных общими вершинами в цикл.

Атом акцептора M находится в центре тетраэдра в гибридном состоянии sp^3 .

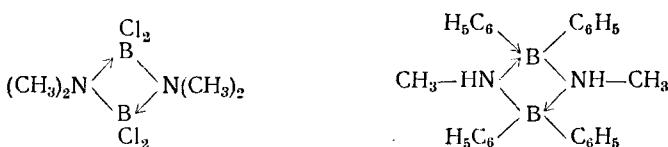
Соединения бора. Триметилбор образует с аммиаком соединения $(\text{CH}_3)_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$, в котором пара свободных электронов азота и свободная орбита бора образует координационную (или полуполярную) связь²⁹:



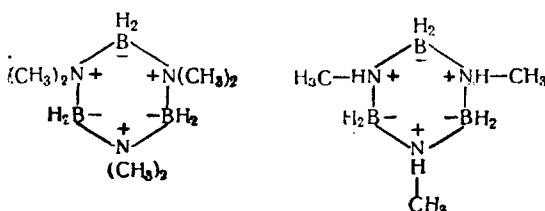
При термическом разложении этого соединения выделяется метан, и образуется $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$, являющийся циклическим димером³⁰:



Также является димером и его изомер³¹ $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$. Ту же структуру циклосбутанового типа встречаем и в соединениях $[(\text{CH}_3)_2\text{NCl}_2]_2$ ³² и $[\text{CH}_3\text{NHB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ³³, что следует на основании данных по молекулярному весу и ИК-спектра:

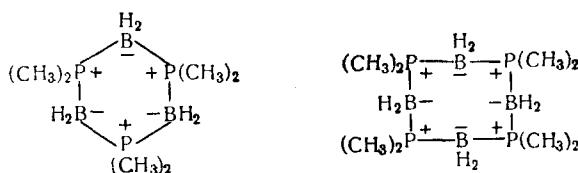


Соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_3$, полученное³⁴ нагреванием соответствующего димера $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$ построено в форме 6-членного цикла. Тример был исследован рентгенографически³⁵ и было установлено, что кольцо B_3N_3 имеет форму кресла, соответствующую его «насыщенной природе». Известен³⁶ и циклический тример состава $[\text{H}_3\text{C} \cdot \text{HN} \cdot \text{BH}_2]_3$:



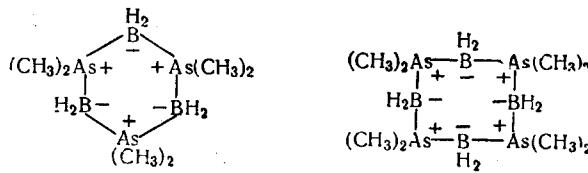
Все эти соединения при нагревании выделяют метан и переходят в производные боразола.

Бэр и Вагнер^{37, 38} получили соединения, в которых донором является фосфор. Они синтезировали соединения $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_4$ с циклической структурой:



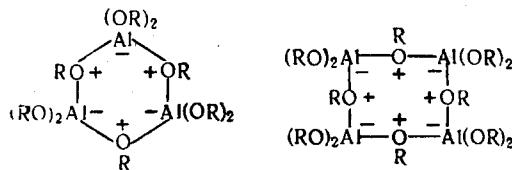
Циклическая структура тримера была подтверждена рентгенографически Гамильтоном³⁹. Эти соединения обладают замечательной термической стойкостью; масс-спектрографическим методом установлено⁴⁰, что термическое разложение тримера начинается только при 360° , с выделением водорода и метана. Были синтезированы⁴¹ очень стабильные соединения состава $[(\text{CF}_3)_2\text{PBH}_2]_3$ и $[(\text{CF}_3)_2\text{PBH}_2]_4$ реакцией между $(\text{CF}_3)_2\text{PF}$ и B_2H_6 . Соединения $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBH}_2]_3$, $[(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{PBH}_2]_3$, $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PBH}_2]_3$ и $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PBH}_2]_3$ были запатентованы как диэлектрики⁴².

Нагреванием $(\text{CH}_3)_2\text{AsH} \cdot \text{BH}_3$ получены циклические тримеры и тетramerы⁴³:



Стабильность координационных колец бора уменьшается в порядке $\text{N} > \text{P} > \text{As}$.

Соединения элементов третьей группы (Al , In , Ga). В 1932 г. Улих и Неспитал⁴⁴ установили, что алкоголяты алюминия $\text{Al}(\text{OR})_3$ в бензольном растворе находятся в полимерной форме. Авторы показали, что раствор содержит координационные циклические тримеры и тетрамеры:

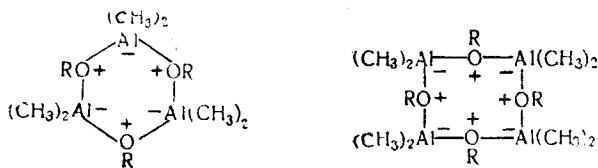


Позднее, Меротра⁴⁵, изучая ряд алкоголятов алюминия, показал что все они полимерны (тетрамеры). Однако Брэдли⁴⁶ считает, что степень полимеризации, равная 4, только кажущаяся и является результатом присутствия димера (к. ч. 4) и октамера (к. ч. 6) в растворе.

В соединениях вида AlX_3 атом алюминия координационно ненасыщен; он имеет свободную орбиту p . В растворителе, содержащем кислород, например R_2O , неподеленные пары электронов молекулы растворителя образуют координационную связь с атомом алюминия и соединение является мономерным, вследствие образования сольватов. В бензole или другом инертном растворителе такая сольватация невозможна и единственной возможностью алюминия к использованию всех валентных орбит, является координационная полимеризация.

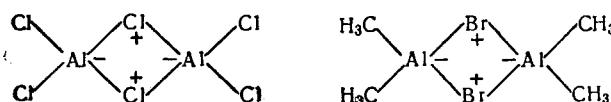
Кажущееся координационное число алюминия в соединениях $\text{Al}(\text{OR})_3$ равно 3; очевидно, что при полимеризации к. ч. в циклических молекулах в действительности равно 4. Это типично для координационных полимеров — *действительное координационное число больше кажущегося*.

Сходными циклическими соединениями являются полимеры $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOC}\text{H}_3]_x$, которые образуют шестичленные и восьмичленные кольца^{95, 96}.



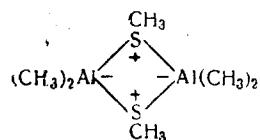
Алкоголяты железа $\text{Fe}(\text{OR})_3$ также тримерны^{47, 48} и, вероятно, имеют циклическое строение.

Не только кислород может служить донором в координационных полимерах алюминия. Известно, что галогениды алюминия димерны. Электронографически^{49, 50} и рентгенографически на примере $\text{Al}_2\text{Br}_6^{51}$ установлено циклическое строение этих соединений. Сходную структуру имеют и $[(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}]_2^{52}$.

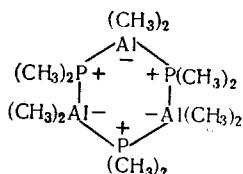


Джафе⁵³ использовал метод молекулярных орбит для расчета молекулы Al_2Cl_6 . Циклическое строение сохраняется и в $\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$ и в $\text{Al}_2\text{Br}_4\text{H}_2$, полученных из Al_2Cl_6 (или Al_2Br_6) с LiH ⁵⁴.

Соединение $(\text{CH}_3)_2\text{AlSCH}_3$ является циклическим димером⁵⁵:

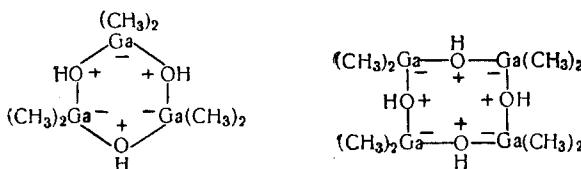


Интересное соединение, в котором фосфор является донором — тример состава $[(\text{CH}_3)_2\text{AlP}(\text{CH}_3)_2]^3$ ^{55, 56}.

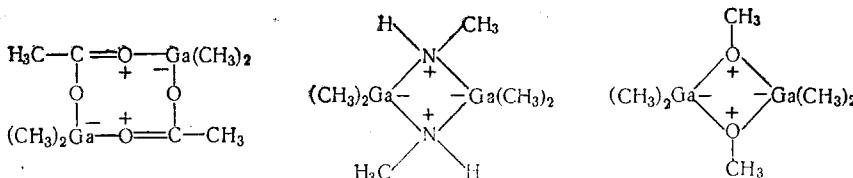


Попытки получения сходных соединений с Al и N в кольце были безрезультатными. При термическом разложении $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ получились только высокомолекулярные полимеры, а не циклические⁵⁷⁻⁵⁹.

Для соединения галлия наблюдается сходная коррекционная полимеризация с образованием циклических соединений. Галогениды галлия являются димерами: Ga_2Cl_6 ⁶⁰⁻⁶², Ga_2Br_6 ^{60, 61}. Кенней и Лаубенгайнер⁶³ показали, что $(\text{CH}_3)_2\text{GaOH}$ в бензольном растворе является тримером. Смит и Хоод⁶⁴ исследовали рентгенографически это соединение, и доказали его восьмичленное циклическое строение:



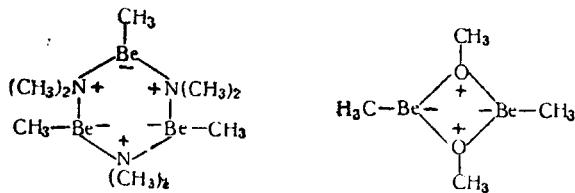
Ацетат диметилгаллия $(\text{CH}_3)_2\text{GaOCOCH}_3$ является циклическим димером⁶⁵. Соединения $(\text{CH}_3)_2\text{GaNHCH}_3$ и $(\text{CH}_2)_3\text{GaOCH}_3$ также димеры, содержащие четырехчленные кольца⁵⁵.



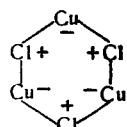
Аналогичные соединения образуют индий и галлий. Стоун⁵⁵ показал, что все соединения состава $(\text{CH}_3)_2M''R$, где $M''' = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; $R = \text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_3)_2\text{N} -$, $(\text{CH}_3)_2\text{P} -$, $\text{CH}_3\text{O} -$, $\text{CH}_3\text{S} -$, $\text{CH}_3\text{Se} -$ полимеры, имеющие четырех-, шести- или восьмичленные кольца. Такая полимеризация является результатом стремления элементов третьей группы к образова-

нию четырех гибридных связей sp^3 , из которых одна может образоваться только при переходе пары электронов от донора (N, O, S, Se, P) (координационная связь).

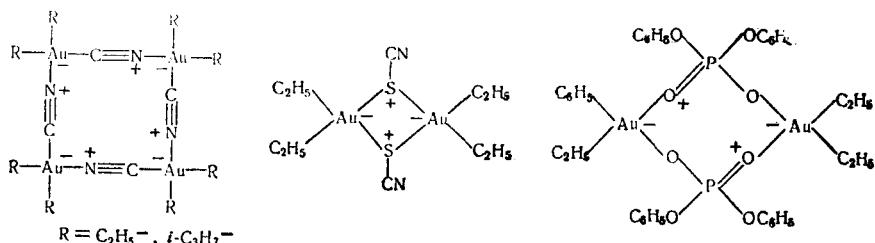
Известны циклические соединения, в которых атом металла имеет гибридизацию sp^2 , (к. ч.=3). Таковые соединения бериллия⁶⁶, циклический тример $[\text{CH}_3\text{BeN}(\text{CH}_3)_2]_3$ и димер $[\text{CH}_3\text{BeOCH}_3]_2$:



Другие циклические координационные полимеры. В литературе были описаны и другие координационные циклические соединения. Было установлено^{67, 68}, что парообразный CuCl содержит тримерные молекулы Cu_3Cl_3 ; изучение этих молекул электронографическим методом⁶⁹ показало их циклическое строение. Вероятно, что пары других галогенидов металлов (не разлагающиеся при высокой температуре) содержат циклические молекулы. Интересно что, даже и пары галогенидов щелочных металлов, как показал Акишин^{70, 71}, содержат димерные и тримерные молекулы Na_2Cl_2 и Na_3Cl_3



Интересное координационное циклическое соединение — цианид диалкилзолота^{72, 73}, состава $[\text{R}_2\text{AuCN}]_4$, построенное в виде 12-членного кольца $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSCN}]_2$, имеет строение 4-членного цикла⁷⁴, а соединение $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuPO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ построено в виде 8-членного цикла⁷⁵:



Известны циклические димеры с галогенными мостиковыми связями между атомами золота, как Au_2Br_6 ⁷⁶, $(\text{R}_2\text{AuBr})_2$ ⁷⁷⁻⁷⁹, образованные из квадратных плоских единиц (рис. I, a). Ту же структуру имеют и

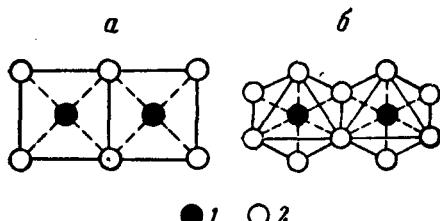
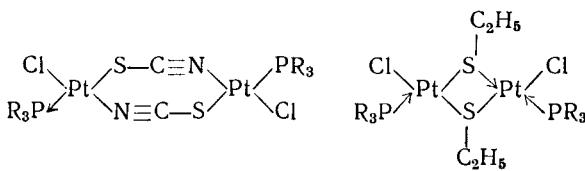


Рис. 1. a — строение циклического плоского димера M_2A_6 ; б — строение димера $[\text{MA}_5]_2$, сформированного из октаэдров. 1 — металл M; 2 — аддент A, пунктир — координационные связи

димерные производные палладия $[\text{Me}_3\text{AsPdCl}_2]_2$ ⁸⁰ и $[\text{Me}_3\text{AsPdBr}_2]_2$ ⁸¹ и ионы $\text{Pd}_2\text{Cl}_4^{2-}$, присутствующие в водном растворе хлорида палладия⁸².

Платина тоже образует циклические димеры, например $(\text{R}_3\text{P}\cdot\text{PtClSCN})_2$ ⁸³ и $(\text{R}_3\text{P}\cdot\text{PtSC}_2\text{H}_5\text{Cl})_2$ ⁸⁴:



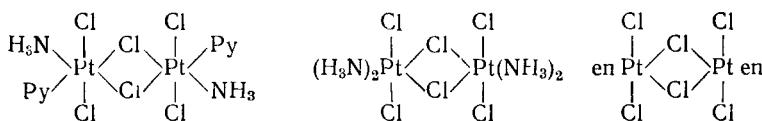
2. КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 6 И 8 АЛКОКСИДЫ

Известно, что большинство тяжелых металлов образуют комплексные соединения с к. ч.=6, имеющие октаэдрическое строение, а иногда с к. ч.=8, что соответствует кубическому строению.

Простейшие полимерные соединения с октаэдрическими структурными единицами — классические двухъядерные комплексы, описанные во всех обзорах по химии комплексных соединений^{11, 85-87}. В этих димерах координационные октаэдры соединяются общими вершинами, ребрами или гранями.

Ряд димерных и тримерных соединений образованы из октаэдрических структурных единиц. В органических растворителях соединения $\text{NbCl}_2(\text{NHCH}_3)_2$ ⁸⁸, $\text{VCl}(\text{NHCH}_3)_2$ ⁸⁹, $\text{VCl}_2(\text{OR})_2 \cdot \text{ROH}$ и $\text{MoCl}_3(\text{OR})_2$ ⁹⁰ димерны, атом металла имеет к. ч.=6, что отвечает октаэдрической координации (рис. 1, б). Интересно, что галогениды теллура TeX_4 имеют тримерное строение⁹¹ в бензольном растворе, вследствие того, что Te имеет к. ч.=6.

Известны и производные платины с мостиковыми связями⁹²⁻⁹⁴ структуры:



В последние годы было изучено большое число соединений состава $M(\text{OR})_p$, так называемых аллоксидов (M =металл, R =радикал алифатический или ароматический, p — валентность металла). В очень многих случаях эти соединения полимерны^{44-48, 95-121}.

Экспериментально было установлено, что летучесть и степень полимеризации аллоксидов зависит от атомного радиуса металла и от степени разветвления органического радикала. Были установлены следующие правила:

а) Степень полимеризации тем больше, чем больше радиус атома металла. Так, для металлов той же подгруппы, например в ряде $[M(\text{OR})_4]^x$, где $M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$ для данного радикала R , степень полимеризации в бензоле (x) растет от Ti к Th одновременно с атомным радиусом r_M (см. табл. 2).

б) Степень полимеризации зависит от степени разветвления алкильного радикала R . Соединения в которых R является нормальным алкильным радикалом, более полимеризованы, чем производные, в которых R — разветвленный радикал. В табл. 3 приведены степени полимеризации некоторых аллоксидов, определенные в бензоле криоскопически.

ТАБЛИЦА 2

Степень полимеризации некоторых *n*-бутилатов в растворе

	$M_B [\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_x$			
	Ti	Zr	Ce	Th
x	3,0	3,4	4,2	6,3
r_M	1,36	1,48	1,65	1,65

ТАБЛИЦА 3

Степени полимеризации алкооксидов тория в бензоле^{99, 100}

R_b $[\text{Th}(\text{OR})_4]_x$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-n\text{-C}_3\text{H}_7$	$-n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-n\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$-\text{CH}\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_1 \end{array}$	$-\text{CH}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_1 \end{array}$	$-\text{CH}\begin{array}{c} \text{CH}_6 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
x	нелетучий, не растворимый полимер	нелетучий, не растворимый полимер	—	6,44	6,20	4,1	4,2	3,8

Часто, когда R — разветвленный радикал, соединения $M(\text{OR})_p$ мономерны.

в) Степень полимеризации алкооксидов зависит от природы растворителя. В инертных растворителях (бензол, толуол) полимеризация возможна. Растворители, содержащие атомы с свободными электронами, уменьшают (ацетонитрил) или препятствуют (пиридин) полимеризации¹⁰³.

г) Степень полимеризации алкооксидов зависит от температуры (уменьшается с повышением температуры). При эбулиоскопическом определении молекулярного веса в толуоле, получаются степени полимеризации меньше, чем в бензоле^{99, 100, 102, 104}. Впрочем, энергия межмолекулярной связи алкоголятов невелика, 10 ккал/моль⁴⁶.

Структуру алкооксидных полимеров объяснил Брэдли⁴⁶ на основе следующих предпосылок: а) соединение $M(\text{OR})_p$, имеет такую структуру, что атомы металла образуют наибольшее к. ч.; б) к. ч. кислорода не превышает четыре; в) металл принимает стерическую конфигурацию, характерную для данного валентного состояния.

В табл. 4 приведены данные Брэдли⁴⁶ по зависимости степени полимеризации и структуры от состава и к. ч. металла.

До сих пор были изучены главным образом производные 3-, 4- и 5-валентных металлов. В табл. 5 приведены литературные ссылки для известных классов алкооксидов.

ТАБЛИЦА 4
Стереохимия алкооксидов $[M(\text{OR})_p]_x$

Соединение	к. ч. металла	Стереохимия металла (конфигурация комплекса)	Степень полимеризации (точеская)	Примеры	Ссылки на литературу
MOR	2	угол ОМО 120°	3	неизвестен	—
	3	пирамидальная	3	$[\text{Ti}(\text{OR})_4]$	^{105, 106}
	4	тетраэдрическая	3	неизвестен	—
$\text{M}(\text{OR})_2$	4	плоская квадратная	4	неизвестен	—
	6	октаэдрическая	трехмерный полимер	$[\text{Mn}(\text{OR})_2]_x$	¹⁰⁷
$\text{M}(\text{OR})_3$	4	тетраэдрическая		одновременно в $[\text{Al}(\text{OR})_3]_x$	⁴⁶
	6	октаэдрическая			
$\text{M}(\text{OR})_4$	6	октаэдрическая	3	$[\text{Ti}(\text{OR})_4]_3$, $[\text{Zr}(\text{OR})_4]_3$	^{108, 97}
	8	кубическая	8	$[\text{Th}(\text{OK})_4]_x$ (частично деполимеризован)	¹⁰⁰
$\text{M}(\text{OR})_5$	6	октаэдрическая	2	$[\text{Ta}(\text{OR})_5]_2$, $[\text{Nb}(\text{OR})_5]_2$	^{109, 104}
$\text{M}(\text{OR})_6$	8	кубическая	2	$[\text{V}(\text{OR})_6]_2$	⁴⁶

ТАБЛИЦА 5
Состав и степень полимеризации алкоксидов металлов

Металл	Состав алкоксида	Степень полимеризации (определенная)	Ссылки на литературу
Tl ^I	Tl(OR)	4	105, 106
Mn ^{II}	Mn(OR) ₂	нерасторимый	107
Al ^{III}	Al(OR) ₃	2 . . . 4	44—49, 110, 117
Fe ^{III}	Fe(OR) ₃	1,5 . . . 3,0	47, 48
Ge ^{IV}	Ge(OR) ₄	1	120
Ti ^{IV}	Ti(OR) ₄	1 . . . 3,0	97, 111, 114, 115
Sn ^{IV}	Sn(OR) ₄	1	111
Zr ^{IV}	Zr(OR) ₄	1 . . . 3,0	97, 111, 121, 116
Th ^{IV}	Th(OR) ₄	1 . . . 6,4	99, 100, 110, 111
Ce ^{IV}	Ce(OR) ₅	1 . . . 4,3	99—102, 111
Nb ^V	Nb(OR) ₅	1 . . . 2,0	101, 104
Ta ^V	Ta(OR) ₅	1 . . . 2,0	93, 101, 103, 104, 109, 112
U ^V	U(OR) ₅	3,0	118
U ^{VI}	U(OR) ₆	2,2	48

В табл. 5 приведена степень полимеризации, определенная в бензольном растворе криоскопическим методом. В ряде случаев эта степень полимеризации только кажущаяся, так как раствор содержит смесь продуктов, имеющих различный молекулярный вес. Например, алкоксиды тория $[Th(OR)_4]_x$ имеют кажущуюся степень полимеризации равную 6, 4. В действительности, раствор содержит $\sim 20\%$ тримера и 80% октамера⁹⁹.

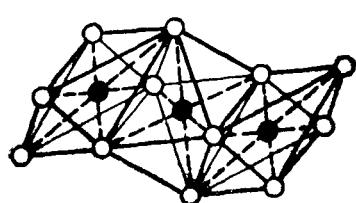


Рис. 2. Строение октаэдрического тримера $[MA_4]_3$

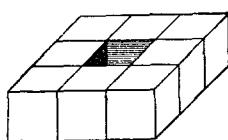


Рис. 3. Строение октамера $[MA_4]_8$, образованного из кубов с общими гранями

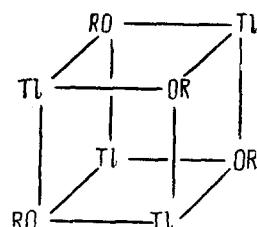


Рис. 4. Строение тетрамера $(TlOR)_4$

Большинство алкоксидов построено из октаэдрических (к. ч.=6) и кубических (к. ч.=8) единиц. Октаэдры могут объединяться по два или по три, образуя димеры или тримеры (рис. 1, б, рис. 2).

Цирконий, церий и торий могут образовать и к. ч.=8, как в ацетил-ацетонатах, в которых структурная единица кубическая. Наименьшая степень полимеризации для алкоксидов состава $[M(OR)]_x$ с к. ч.=8, равна 8, соответствующая кольцу, образованному из 8 кубов (рис. 3). Несколько отличную структуру имеют алкоксиды (бензилат¹⁰⁵ и амилат¹⁰⁶) таллия $[Tl(OR)]_4$ (рис. 4).

Следует уточнить, что структура алкоксидов еще не была изучена рентгенографическим или электронографическим методами; цитируемые

сведения основываются лишь на теоретических соображениях и на экспериментальных молекулярных весах. Поэтому изучение структуры аллоксидов прямыми структурными методами представило бы большой интерес.

Известны и нелетучие и нерастворимые аллоксиды¹¹⁰, как $Mg(OCH_3)_2$, $La(OCH_3)_3$, $Zr(OCH_3)_4$, которые, кажется, являются высокомолекулярными полимерами.

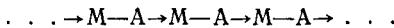
III. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В комплексных соединениях, комплексообразующий металл M имеет характерное координационное число n . Существуют две возможности образования данного координационного числа: а) центральный атом M окружается n «одновалентными» аддендами A ; образуются одноядерные комплексные соединения с островной структурой $[MA_n]$; б) в соединениях вида $[MA_p]$, в которых кажущееся координационное число p меньше реального (n), центральный атом образует конфигурацию с к. ч. = n объединением аддендов A , которые образуют мостиковые связи внутри многоядерного комплекса. В этом случае образуются координационные полимеры $[MA_p]_x$.

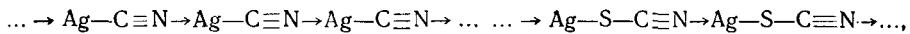
Многие «простые» соединения типа MA_p , в которых p меньше характерного к. ч. металла, полимеризуются с образованием координационных высокомолекулярных соединений.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 2 И 3

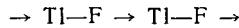
Простейшими высокомолекулярными координационными полимерами являются соединения состава MA , в которых M — комплексообразователь, имеющий к. ч. = 2; A — бифункциональный адденд (способный образовать две связи). Полимеры этого вида имеют цепное строение:



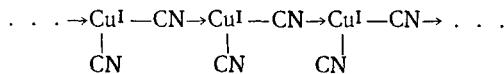
Такое строение имеют цианид серебра^{122,123}, роданид серебра¹²⁴:



цианид одновалентного золота¹²⁵ и двухвалентной ртути^{126,127}. Сходное линейное строение имеет фторид таллия¹²⁸:



Комплексное соединение $K[Cu^I(CN)_2]$, в котором к. ч. меди кажется равным двум, в действительности полимерен¹²⁹ и содержит спиральный анион $[Cu(CN)_2^-]_\infty$ (к. ч. меди равно 3). Только одна из групп CN принимает участие в строении цепи:



Сходное линейное строение имеет анион $[Au(CN)_2]^-$ ¹³⁰

2. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 4

В химии комплексных соединений известны многочисленные соединения, в которых центральный атом имеет к. ч. 4, характерное для Cu^I , Au^I , Pt^{II} , Pd^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Be^{II} , Hg^{II} , Au^{III} и других металлов⁸⁵⁻⁸⁷. Комплексные ионы этих элементов вида $[MA_4]$ (где A — монофункциональный адденд),

имеют плоскую квадратную конфигурацию (комплексы Pd^{II} , Pt^{II} , Cu^{II}) или тетраэдрическую конфигурацию (комплексы Zn^{II} , Hg^{II} , Cu^I , Au^I , Be^{II}). В классических комплексах в растворе и в твердом состоянии существуют отдельные ионы $[MA_4]$. Для образования полимерных структур необходимо объединение групп $[MA_4]$ при помощи общих аддендов А, что приводит к образованию полимеров $[MA_p]_x$ ($p=3,2,1$), в которых к. ч. металла равно 4.

А. Комpleксы с квадратными плоскими единицами

a. Полимеры типа $[MA_3]_x$. Плоские квадратные единицы $[MA_4]$ могут объединяться при помощи общих углов, в *цис*- (рис. 5) или *транс*- (рис. 6) положениях, образуя цепи $[MA_3]_x$. Очевидно, металл сохраняет к. ч.=4 в полимерной цепи. Эти структуры можно изобразить стереохимическими

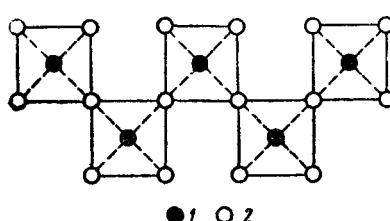


Рис. 5. Строение цепи $[MA_{2+\frac{2}{2}}]_\infty K$
цис-; 1 — металл M; 2 — адденд A,
пунктир — координационные связи

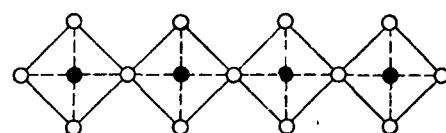
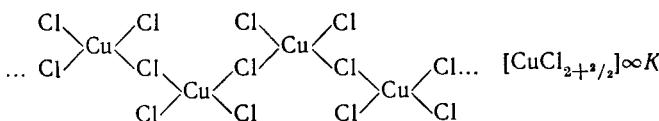


Рис. 6. Строение цепи $[MA_{2+\frac{2}{2}}]_\infty K$ транс-;
обозначения см. рис. 5

формулами Ниггл¹³¹. Линейные полимеры этого типа имеют стереохимическую формулу $[MA_{2+\frac{2}{2}}]_\infty K$ (K — Kettenstruktur¹³¹). Формула показывает, что две группы А связаны только одним атомом М, а другие две являются общими для двух атомов М (мостиковая связь).

Таким полимером, имеющим *цис*-конфигурацию, является анион $[CuCl_3]_x^{x-}$, изученный рентгенографическим методом¹³². Анион образован из плоских квадратных групп $[CuCl_4]$, связанных в бесконечную цепь:



При растворении в воде полимерная структура нарушается вследствие гидролиза.

Полимерные цепи, имеющие *транс*-конфигурацию (рис. 6), еще неизвестны.

б. Полимеры типа $[MA_2]_x$. Плоские квадратные группы могут соединяться общими ребрами, т. е. двумя группами А (рис. 7), образуя полимеры $[MA_2]_x$ с стереохимической формулой $[MA_{4/2}]_\infty N$. Типичным примером

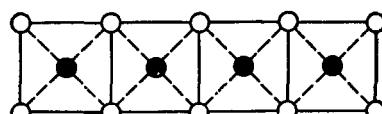
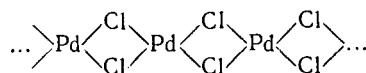
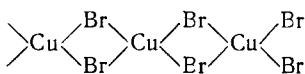


Рис. 7. Строение цепи $[MA_{4/2}]_\infty N$
(общие ребра квадратов)

является структура хлористого палладия¹³³. Это бинарное соединение в действительности является высокополимером. В структуре $PdCl_2$ атомы Pd связываются двумя атомами Cl:



Все связи $\text{Pd} - \text{Cl}$ однородны ($\text{Pd}-\text{Cl}=2,31 \text{ \AA}$). Сходной структурой обладают CuBr_2^{134} и CuCl_2^{135} .



Строение $[\text{MA}_2]_x$ осуществляется если квадратные группы $[\text{MA}_4]$ соединяются четырьмя углами, образуя двухмерную плоскую сетку (рис. 8).

Такую структуру имеет цианид палладия $\text{Pd}(\text{CN})_2^{136}$.

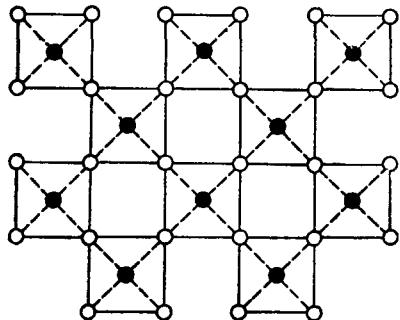


Рис. 8. Строение плоской сетки $[\text{MA}_{4/2}]_{\infty}N$

Б. Комплексы с тетраэдрическими единицами

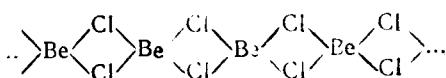
Как и плоские, так и тетраэдрические единицы $[\text{MA}_4]$ могут объединяться общими вершинами или ребрами, образуя односмерные цепи, двухмерные сетки или трехмерные решетки.

a. Полимеры типа $[\text{MA}_3]_x$. Объединение тетраэдрических единиц двумя вершинами (как в силикатах) (рис. 9), было описано Бринком и Ван Аркелем¹³⁶ в соединениях $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_3]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}]$, состоящих из бесконечных цепных анионов с тетраэдрическими единицами $[\text{CuX}_4]$ строения

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_3]_{\infty}$. Ту же структуру находили и в $\text{K}_2[\text{CuCl}_3]$, $\text{Cs}_2[\text{AgCl}_3]$, $\text{Cs}_2[\text{AgJ}_3]^{137}$, $\text{K}_2[\text{AgJ}_3]$, $\text{Rb}_2[\text{AgJ}_3]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{AgJ}_3]^{138}$. Наличия таких полимерных цепей состава $[\text{MA}_{2+2/2}]_{\infty}K$ можно ожидать и в соединениях цинка, бериллия и др.

По-видимому, фторбериллаты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{BeF}_3]^{139-141}$ имеют структуру этого вида, тем более, что NaBeF_3 изоморфен с $\beta\text{-CaSiO}_3^{142}$.

б. Полимеры типа $[\text{MA}_2]_v$. Объединение тетраэдров двумя ребрами приводит к строению $[\text{MA}^{1/2}]_{\infty}K$. Так образуются бесконечные цепи $[\text{MA}^{1/2}]_{\infty}K$ (рис. 10), в структуре хлорида бериллия BeCl_2^{143} :



Известны и двойные цепи тетраэдров в структурах $\text{Cs}[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ и $\text{Cs}[\text{Ag}_2\text{J}_3]^{144}$.

Ту же структуру (рис. 10) приписывали солям двухвалентного молибдена с органическими кислотами¹⁴⁵:

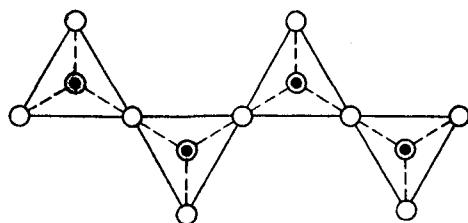


Рис. 9. Строение цепи тетраэдров $[\text{MA}_{2+2/2}]_{\infty}K$ с общими вершинами

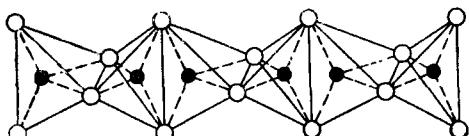
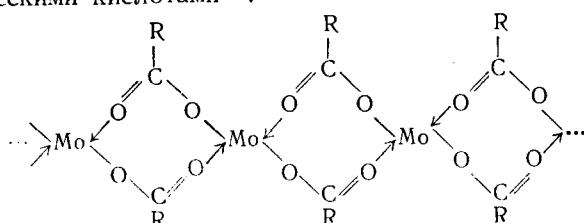
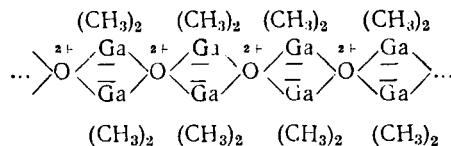


Рис. 10. Строение цепи тетраэдров $[\text{MA}^{1/2}]_{\infty}K$ с общими ребрами



Интересным полимером, в котором в центре тетраэдра находится кислород, а в вершинах атомы металла, является соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{O}$, которому приписывается строение¹⁴⁶:



Реже тетраэдрические группы соседствуют в двухмерные сетки (рис. 11) $[\text{MA}_{4/2}]_\infty N$ (N — Netzstruktur¹³¹), что проявляется в структуре красного йодида двухвалентной ртути¹⁴⁷ и в $\gamma\text{-ZnCl}_2$ ¹⁴⁸.

Тетраэдрические единицы $[\text{MA}_4]$ могут иногда объединяться в трехмерные решетки четырьмя вершинами, приводя к строению $[\text{MA}_{4/2}]_\infty G$ (G — Gitterstruktur¹³¹). Например, тетраэдрические группы BeF_4 образуют иногда трехмерные решетки. Уоррен и Хилл¹⁴⁹ показали, что стекловидный BeF_2 имеет структуру, сходную со структурой стекловидной двуокиси кремния. Бранденбергер¹⁵⁰ и Уайкопф¹⁵¹ получили из $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ фтористый бериллий со структурой β -кристобаллита. Новоселова и сотрудники¹⁵² получили новый вид фтористого бериллия со структурой β -кристобаллита. Новоселова и сотр.¹⁵² получили новый вид бериллия со структурой кварца.

Установлено, что фтористый бериллий является структурным аналогом двуокиси кремния^{153, 154}. Связь $\text{Be}—\text{F}$ не чисто ионная, она имеет ковалентный характер¹⁵⁵, что дает возможность образованию фторбериллатов, сходных по структурам с силикатами.

Недавно Брелэр¹⁵⁶ показал, что $\alpha\text{-ZnCl}_2$ и $\beta\text{-ZnCl}_2$ имеют трехмерную тетраэдрическую решетку, в которой группы ZnCl_4 объединяются вершинами. Гидроокись бериллия $\beta\text{-Be(OH)}_2$ ¹⁵⁶ и цинка¹⁵⁷ имеют структуру, в которой атом металла окружен четырьмя группами $\text{O}:\ddot{\text{I}}$, расположеными тетраэдрически. Цианиды цинка¹⁵⁸ и кадмия¹⁵⁹ имеют трехмерные полимерные структуры типа антикуприта (к. ч. металла равен 4).

в. Полимеры типа $[\text{MA}]_x$. Трехмерную решетку, образуемую из тетраэдрических единиц, $[\text{MA}_{4/2}]_\infty G$ образует сульфид цинка в своих двух модификациях: вюрцита¹⁶⁰ и цинковой обманки^{161, 162}. Этот вид структуры существует в очень многих соединениях^{11, 13, 160—168};

Сульфиды: ZnS , CdS , BeS , HgS , MnS

Окиси: ZnO , BeO , CuO

Селениды: ZnSe , CdSe , HgSe

Теллуриды: ZnTe , CdTe , HgTe

Антимониды: InSb , GaSb , AlSb

Арсениды: GaAs , AlAs , BAs

Фосфиды: GaP , AlP , BP

Йодиды: CuJ , AgJ

Бромиды и хлориды: CuBr , CuCl

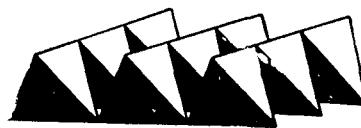


Рис. 11. Строение красного йодида ртути Hg_2I_3 (двухмерный слой)

В других соединениях PbO , SnO , PdO , PtO ¹⁶⁹ или Ag^{II}O ¹⁷⁰ металл имеет то же к. ч. = 4, но структуру другую.

Установлено, что координационные полимеры с металлами, имеющими к. ч. = 4 очень распространены. В табл. 6 приведены возможные координационные полимеры из структурных единиц с к. ч. = 4.

ТАБЛИЦА 6

Структурные возможности образования координационных полимеров с к. ч.-4

Выявленно к. ч.	Состав поли- меров	Стереохимическая формула	Возможности осуществления той или иной	
			объединение плоских квадратных единиц	объединение тетраэдрических единиц
3	MA ₃	[MA _{2+2/2}] _∞ K	два общих угла — <i>цис</i> : [CuCl ₃]Cs (рис. 5) — <i>транс</i> : (рис. 6)	две общие вершины — K ₂ [CuCl ₃] (рис. 9)
2	MA ₂	[MA _{4/2}] _∞ K	два общих ребра: PdCl ₂ (рис. 7)	два общих ребра: BeCl ₂ (рис. 10)
		[MA _{4/2}] _∞ N	четыре общих угла: Pd(CN) ₂ (рис. 8)	четыре общих вершины: HgJ ₂ (двухмерная сетка) (рис. 11)
		[MA _{4/2}] _∞ G	—	четыре общих вершины: BeF ₃ (трехмерная решетка)
1	MA	[MA _{4/4}] _∞ G	—	четыре общих вершины: ZnS (трехмерная решетка)

3. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 6

Число комплексных соединений, центральный атом которых имеет к. ч. = 6, очень велико. Координационное число 6 характерно для Cd^{II}, Cr^{III}, Co^{III}, Al^{III}, Fe^{III}, Ir^{III}, Rh^{III}, Sc^{III}, Sn^{IV}, Pb^{IV}, Pt^{IV}, Ru^{IV}, Ti^{IV}, Sb^V и др.⁸⁵⁻⁸⁷. Комплексные ионы этих элементов [MA₆] обладают октаэдрической конфигурацией, т. е. атом металла M окружен шестью аддендами, расположенными в вершинах октаэдра.

Координационное число 6 осуществляется в полимерных соединениях, в которых структурные единицы объединяются вершинами, ребрами или гранями. Это возможно тогда, когда А двух- или трехфункциональный адденд, способный образовать две или три связи.

а. Полимеры типа [MA₆]_x. Если октаэдрические единицы [MA₆] объединяются двумя вершинами, образуя бесконечную цепь (рис. 12), то образуются полимеры [MA₆]_x со стереохимической формулой [MA]_{6+2x/2}_∞K. Известно, что алюминий имеет по отношению к фтору к. ч. 6, например в криолите Na₃[AlF₆]. В нерастворимом соединении Tl₂[AlF₅] алюминий не имеет к. ч. 5, как казалось бы; это соединение содержит полимерный анион [AlF₅]_∞ линейного строения¹⁷¹:

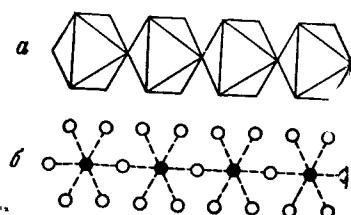
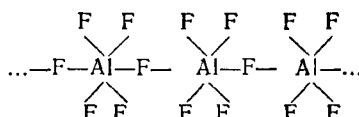


Рис. 12. Строение цепи октаэдров [MA_{6+2x/2}]_∞K с общими вершинами: а — стереохимический вид; б — координационные связи (химическое строение)

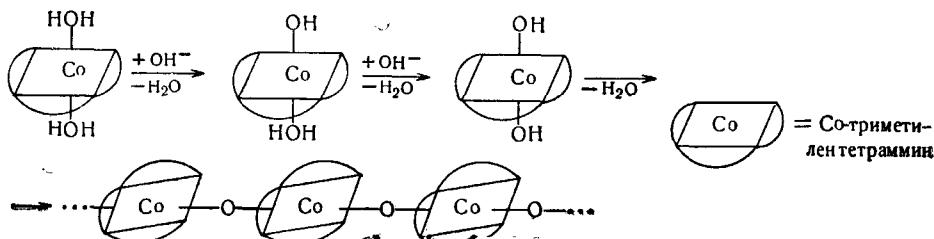


Ионы таллия распределяются вокруг высокомолекулярной цепи.

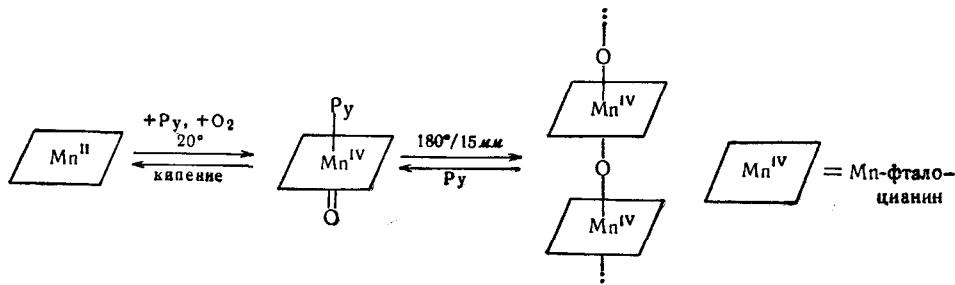
Установлено, что SbF₆ содержит линейные молекулы¹⁷², образованные из октаэдрических единиц: — SbF₄ — F — SbF₄ — F —. Вероятно, сходное строение имеют и комплексные полимеры [Ir Py₂Cl₃]_x и [RhPy₂Cl₃]_x (Py — пиридин), полученные Делепином¹⁷³.

При подщелачивании раствора триэтилентетрамминного комплекса трехвалентного кобальта, образуется линейный полимер¹⁷⁴ [CoTnO]_x (Tn — три-

этилентетраммин), в котором октаэдрические комплексы имеют общие кислородные атомы (в осевых положениях):



Сходный полимер получен и из фталоцианина маргашца¹⁷⁵:



б. Полимеры типа $[MA_4]_x$. Если октаэдры соединяются в цепь общими ребрами, то образуются комплексные полимеры, стереохимической формулы $[MA_{2+4/3}]_\infty K$. Это объединение может проявляться двояко с образованием линейных (рис. 13) или завитых (рис. 14) цепей.

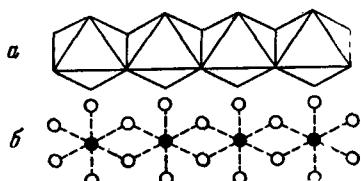


Рис. 13. Строение цепи октаэдров $[MA_{4+4/3}]_\infty K$ с общими ребрами (линейная цепь). Обозначения см. рис. 12

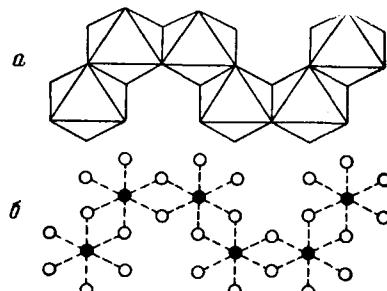
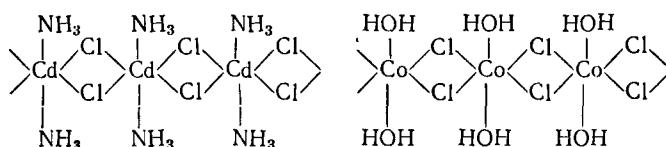


Рис. 14. Строение цепи октаэдров $[MA_{4+4/3}]_\infty K$ с общими ребрами (волнистая цепь). Обозначения см. рис. 12

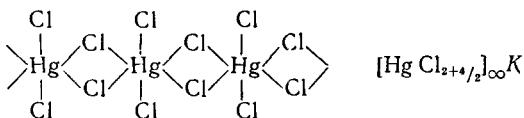
В комплексном соединении $[CdCl_2(NH_3)_2]$ центральный атом кадмия имеет к. ч. = 6, так как комплекс построен из октаэдрических единиц (рис. 13). Атомы хлора образуют мостиковые связи между атомами кадмия, а молекулы аммиака занимают свободные координационные положения. Эта структура соответствует формуле $[Cd(NH_3)_2Cl_4]_\infty K$ и была установлена рентгенографически¹⁷⁶; другой пример $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ¹⁷⁷:



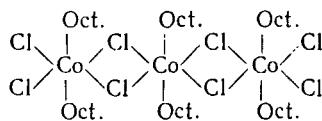
Конечно, не все комплексы $[M(NH_3)_2Cl_2]$ имеют такую полимерную структуру. $[Zn(NH_3)_2Cl_2]^-$ — одноядерный тетраэдрический комплекс¹⁷⁸, а

соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ имеет плоскую квадратную структуру (к. ч. цинка и платины равно 4).

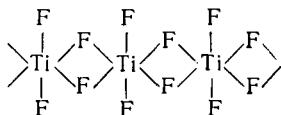
Эта структура встречается в соединениях $K_2[SnCl_4] \cdot 2H_2O^{179}$ и $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O^{180}$. Атомы хлора образуют мостиковые связи, а ионы K^+ и молекулы воды окружают полимерную цепь.



Комплексные полимеры такого вида были обнаружены и в растворе. Например, в октаноле¹⁸¹ хлориды никеля и кобальта образуют полимеры следующего вида:



Линейное полимерное строение приписывается TiF_4 и SnF_4^{11} :



Гоппе¹⁸² считает, что SnF_4 имеет слоистое двухмерное строение (см. ниже). Объединение октаэдров, приведенное на рис. 14, не было обнаружено в

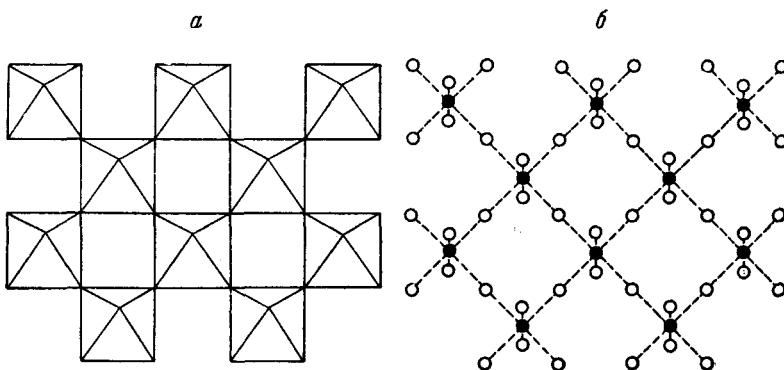


Рис. 15. Строение октаэдрического слоя $[MA_{2+4/2}] \infty K$ (октаэдры с общими вершинами). Обозначения см. рис. 12

каком-нибудь комплексном соединении. Такой вид цепей октаэдров содержится в бруките TiO_2 , но здесь цепи соединяются общими атомами кислорода в трехмерную решетку.

Другая возможность осуществляется в соединениях $[MA_4]_x$ объединением октаэдрических групп четырьмя вершинами в плоскую двухмерную сетку (слоистое строение) (рис. 15). Эта структура обнаружена в следующих соединениях: $K_2[NiF_4]^{183}$, $K_2[CuF_4]^{184}$, $Tl[AlF_4]^{185}$, $K[AlF_4]^{186}$, SnF_4^{182} , $K_2[MgF_4]^{187}$, $La_2[NiO_4]^{188}$, $Ba_2[SnO_4]$ и $Ba_2[PbO_4]^{189}$ и др.¹⁹⁰⁻¹⁹³. Было уста-

новлено, что $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ имеет структуру того же вида¹⁹⁴. Группы OH в плоскости образуют «экваториальные связи», а атомы кислорода образуют «уранильные связи»¹⁹⁵.

в. Полимеры типа $[\text{MA}_3]_x$. Во многих соединениях состава MA_3 центральный атом имеет реальное к. ч. = 6. Простейшая возможность осуществления этого состава — объединение скатаэдрсов тремя ребрами (рис. 16) с

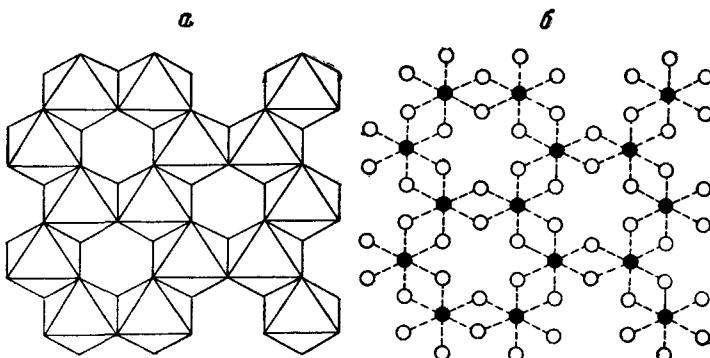


Рис. 16. Строение октаэдрического слоя $[\text{MA}_{6/2}]_\infty N$ (октаэдры с общими ребрами). Обозначения см. рис. 12

образованием плоской двухмерной сетки типа $[\text{MA}_{6/2}]_\infty N$. Такой структурой обладают некоторые галогениды трехвалентных металлов, в безводном состоянии: CrCl_3 ¹⁹⁶, RuCl_3 ¹⁹⁷, AlCl_3 ¹⁹⁸, FeCl_3 ¹⁹⁹, AlF_3 ^{200,201}, BiJ_3 ¹³ и другие; гидроокиси трехвалентных металлов, как $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидрагиллит)²⁰² или некоторые комплексные соединения с высокомолекулярными анионами, как $\text{NH}_4[\text{HgCl}_3]$ ²⁰³.

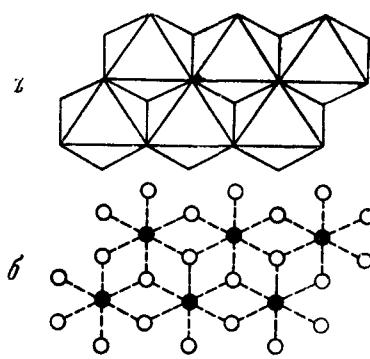


Рис. 17. Строение двойной октаэдрической цепи $[\text{MA}_{1+2/2+3/3}]_\infty K$ (строение NH_4CdCl_3). Обозначения см. рис. 12

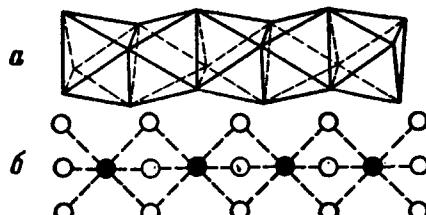


Рис. 18. Строение октаэдрической цепи $[\text{MA}_{6/2}]_\infty K$ (октаэдры с общими гранями). Обозначения см. рис. 12

В решетке этих соединений атом металла окружен шестью атомами галогена (или группами OH), которые образуют мостиковые связи с другими ядрами. Каждый атом галогена участвует в связи с двумя атомами металла.

Другая возможность объединения октаэдров с образованием типа $[\text{MA}_3]_x$ показана на рис. 17, в соответствии со стереохимической формулой $[\text{MA}_{1+2/2+3/3}]_\infty K$. Такой вид структуры встречается в $\text{NH}_4[\text{CdCl}_3]$ ^{204,205}.

При соединении октаэдров противоположными гранями образуется цепь состава $[\text{MA}_3]_x$ типа $[\text{MA}_{6/2}]_\infty K$ (рис. 18), например это происходит в $\text{Cs}[\text{NiCl}_3]$ ²⁰⁶, содержащем цепь $[\text{NiCl}_3]_x$.

Когда октаэдрические структурные единицы объединяются шестью вершинами, образуется трехмерная решетка типа трехокиси рения²⁰⁷ ReO_3 (рис. 19), формулы $[\text{MA}_{6/2}]_{\infty} G$. Структура ReO_3 осуществляется и в соединениях WO_3 , MoO_3 и CrO_3 , являющихся не координационными, а обычными полимерами, так как координационное число равно валентности металла.

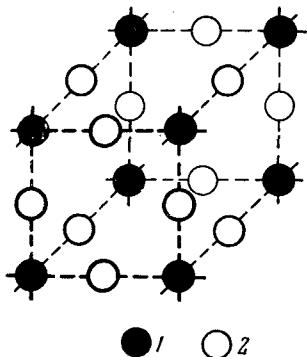


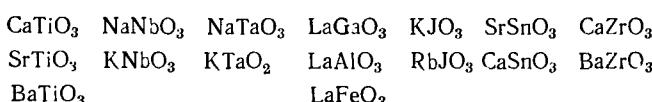
Рис. 19. Строение вида трехокиси рения $[\text{MA}_{6/2}]_{\infty} G$. 1 — Fe, Re или другой металл (к. ч. = 6); 2 — CN, O или другой адденд

По типу структуры трехокиси рения построены ферроцианиды железа. Рентгенографически было установлено, что ферроцианиды трехвалентного и двухвалентного железа²⁰⁸, как и другие феррицианиды переходных металлов^{209, 213}, имеют сходные структуры. В $\text{Fe}^{''}[\text{Fe}^{'''}(\text{CN})_6]$ атомы железа образуют кубическую решетку группы CN расположены на ребрах куба и связаны с железом атома азота (координационные связи $\text{N} \rightarrow \text{Fe}$) и атомами углерода. Так образуется трехмерная решетка $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\infty} G$ (рис. 19). Так как в феррицианидах двухвалентного железа не все атомы Fe трехвалентны, решетка заряжена отрицательно и нейтрализована ионами щелочных металлов, расположенных в пустотах решетки, что и изображается формулой $\text{K}[\text{Fe}^{'''}\text{Fe}^{''}(\text{CN})_6]$. В ферроцианиде меди часть атомов железа замещена атомами меди; правильная формула этого соединения $\text{K}_2[\text{Cu}\text{Fe}^{''}(\text{CN})_6]$. Отмечаем, что ферро- и феррицианиды щелочных и щелочноземельных элементов не полимерны: в решетке их существуют отдельные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и ионы металла. Только в том случае, когда во «внешней сфере» комплексного соединения находится переходный металл, как Cu и Fe др., способные сами образовать комплексные соединения с группами CN, образуются высокомолекулярные структуры. Такие соединения можно назвать «сверхкомплексными». Можно предположить, что в том случае, когда катион внешней сферы комплекса, способен образовать сам координационные связи с аддендами, при условии полуфункциональности адденда (многосвязный), в решетке адденды образуют мостиковые связи между металлическими атомами, образуя координационные высокомолекулярные структуры. Отсюда следует что большинство солей комплексных анионов $[\text{MA}_n]^{p-}$ (где A — двух- или трехсвязный адденд) с переходными металлами являются координационными высокополимерами. Рентгенографическое изучение таких соединений представляет большой интерес с точки зрения химии полимерных соединений.

Другой полимер со структурой трехокиси рения, соединение $\text{InF}(\text{OH})^{214}$.

Родственная со структурой ReO_3 структура первовскита CaTiO_3 ^{168, 215, 216}. Анион исходной кислоты полимерен, он образует решетку $(\text{TiO}_3)_x^{2x-}$ со структурой типа трехокиси рения; катионы Ca расположены в кубических пустотах решетки. Эта структура существует в большом числе соединений:

1) в двойных окислах²¹⁷⁻²²¹:



2) в комплексных соединениях:

$\text{K}[\text{MnF}_3]^{218}$; $\text{K}[\text{NiF}_3]^{192}$; $\text{Cs}[\text{HgCl}_3]^{223}$; $\text{Cs}[\text{CdCl}_3]^{224}$; $\text{CsAgCl}_3 \cdot \text{CsAuCl}_3^{226}$; $\text{Rb}[\text{MnF}_3]^{218}$;

$\text{K}[\text{MgF}_3]^{222}$; $\text{Cs}[\text{HgBr}_3]^{225}$; $\text{Cs}[\text{CdBr}_3]^{224}$; $\text{Cs}[\text{AuCl}_3]^{226}$.

Интересен полимер $[MA_3]_x$, представленный соединением $[S\text{Ag}_3]\text{NO}_3$, в котором сера играет роль центрального атома²²⁷, окруженного шестью атомами серебра. Группы $[\text{S}\text{Ag}_6]$ объединяются в высокомолекулярную решетку $[\text{S}\text{Ag}_3]_x$.

г. Полимеры типа $[MA_2]_x$. На основе изложенного можно представить, что к. ч. = 6 может осуществляться и в структурах некоторых соединений с кажущимися к. ч. = 2. В этом случае координационные октаэдры объединяются шестью общими ребрами в двухмерную слоистую решетку $[\text{AB}_{6/3}]_{\infty}N$ (рис. 20). Довольно хорошо изучена структура йодида свинца²²⁸⁻²³². Каждый атом Pb окружен шестью атомами йода, а каждый атом йода образует координационные связи с тремя атомами свинца*. Слоистые структуры встречаются и в других галогенидах, как CdJ_2 ²³²⁻²⁴⁴, CdBr_2 ^{229-232, 245}, CdJBr ²⁴⁶, CaJ_2 ²⁴⁷, MgBr_2 ²⁴⁸, MnCl_2 , MnBr_2 ²⁴⁸, MnJ_2 ²⁴⁹, FeJ_2 ²⁴⁹, FeBr_2 ²⁴⁸, FeCl_2 ²⁵⁰, CoJ_2 ²⁴⁹, CoCl_2 ²⁵¹, NiCl_2 ²⁵², NiJ_2 ²⁵², VCl_2 ^{253, 254}, HgBr_2 ²⁵⁵, желтый HgJ_2 ²⁵⁵, в сульфидах, селенидах и теллуридах TiSe_2 , TiTe_2 , SrS_2 , ZrSe_2 ²⁵⁶, Tl_2S ²⁵⁷, гидроокисях: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ^{249, 258}, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ²⁵⁹, $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ^{260, 261}, $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ²⁶², $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ²⁶³, $\text{Co}(\text{OH})_2$ ²⁶⁴, смешанных гидроокисях Ni-Zn и Co-Zn ²⁶⁵ и в основных солях²⁶⁶⁻²⁷¹, например, $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ ²⁷², $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ ²⁷⁴.

Крабс показал²⁷³, что в типичных солях и в слоистых структурах на ионное сопряжение связи налагается гомеополярное состояние, что указывает на полимерное строение этих соединений.

ТАБЛИЦА 7

Структурные возможности образования координационных полимеров с к. ч.=6

Выявленное к. ч.	Состав полимера	Стереохимическая формула	Способность объединения октаэдров
5	MA_5	$MA_{4+2/2}I_{\infty}K$	Цепь октаэдров с двумя общими вершинами (рис. 12)
4	MA_4	$[\text{MA}_{2+4/2}]_{\infty}K$	Цепь октаэдров с двумя общими ребрами (рис. 13, 14)
		$[\text{MA}_{2+4/2}]_{\infty}N$	Двухмерный слой октаэдров с четырьмя общими вершинами (рис. 15)
		$[\text{MA}_{1+2/2+3/3}]_{\infty}K$	Двойная цепь октаэдров с четырьмя общими ребрами (рис. 17)
3	MA_3	$[\text{MA}_{6/2}]_{\infty}K$	Цепь октаэдров с общими гранями (рис. 18)
		$[\text{MA}_{6/2}]_{\infty}N$	Двухмерный слой октаэдров с тремя общими ребрами (рис. 16)
		$[\text{MA}_{6/2}]_{\infty}G$	Трехмерная решетка октаэдров с шестью общими вершинами (рис. 19)
2	MA_2	$[\text{MA}_{6/3}]_{\infty}N$	Двухмерный слой октаэдров с шестью общими ребрами (рис. 20)

* Йод может действовать и как центральный атом с к. ч.=3, например в комплексе $[\text{JAg}_3](\text{NO}_3)_2$ ²³³.

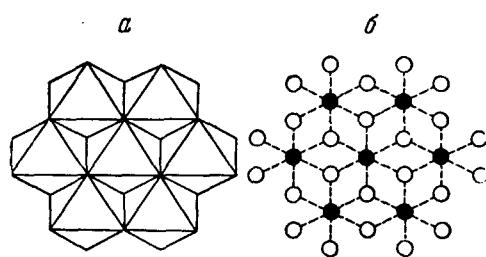


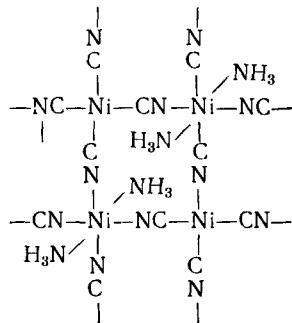
Рис. 20. Строение октаэдрического слоя $[\text{MA}_{6/3}]_{\infty}N$. Обозначения см. рис. 12

Другие виды структур с к. ч. = 6 осуществляются в $\text{AlO}\cdot\text{OH}^{275,276}$, AlOCl^{277} , ReO_2^{278} , HCrO_2^{279} и др. Следует отметить структуру рутила TiO_2 , состоящего из прямых цепей октаэдров (рис. 13), связанных в трехмерную решетку¹¹, и структуру брукита TiO_2 , образованную из волнистых цепей октаэдров (рис. 14), трехмерно связанных.

В табл. 7 приведены перечисленные возможности образования высокомолекулярных структур на основании октаэдрических единиц.

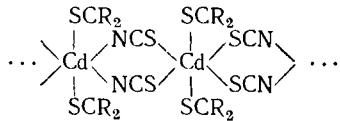
д. *Другие полимеры*. Конечно, приведенные здесь примеры не исчерпывают все возможности осуществления координационных высокомолекулярных структур. Возможно осуществление координационных полимерных структур объединением различных структурных единиц.

Например, соединение KCr_3O_8 содержит²⁸⁰ тетраэдры CrO_4 и октаэдры CrO_6 . В соединениях $\text{Ni}(\text{CN})_2\cdot\text{NH}_3^{281}$ поло́вина атомов никеля имеет к. ч. 6, остальные — к. ч. 4:

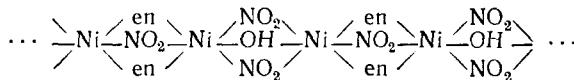


В соединении V_3O_5 октаэдры VO_6 объединяются сложным способом: одновременно вершинами, ребрами и гранями²². В литературе по структурной химии можно найти много примеров таких строений.

Интересный координационный полимер тиоцианат ди(2-тиоимидазолидин)-кадмия описали Кавалса и сотрудники²¹³. Он образован из октаэдров, связанных в бесконечную цепь при помощи групп SCN :



Соединение $\text{Ni}_2\text{en}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ имеет структуру²⁸⁴:

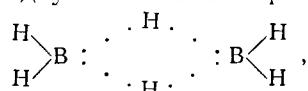


Таким образом, многие соединения, которые мы привыкли считать «простыми», в действительности полимерны. Можно сделать несколько парадоксальный вывод о том, что бинарные соединения (имеющие полимерное координационное строение), рассматриваемые как «простые соединения», имеют более сложные строения, чем «комплексные» соединения (имеющие островное, неполимерное строение). Отсюда следует, что понятие «комплексное соединение» достаточно условно; в химию комплексных соединений надо включать и такие бинарные соединения, которые по своим структурам принадлежат к классу координационных полимеров. Конечно, надо различать полимерную CuCl_2 и моноядерный гидрат $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющий островное строение. Из соединений $[\text{CdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ и $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ только первое полимерно. Поэтому в химии комплексных соединений нужно использовать классификацию, основанную на строении комплексов, а не только на брутто формуле.

IV. ПОЛИМЕРЫ С НЕДОСТАТКОМ ЭЛЕКТРОНОВ (ЭЛЕКТРОННО-ДЕФИЦИТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ)

Мы уже говорили о тенденции элементов образовать как можно больше связей, путем вовлечения неспаренных электронов и свободных орбит, с образованием большего числа связей чем то, которое соответствует классической валентности. Иногда тенденция элементов к увеличению числа связей с использованием свободных валентных орбит так сильна, что полимеризация происходит и в соединениях, в которых электронов достаточно только для образования связей, соответствующих валентности элемента. В соединениях BH_3 , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Pt}(\text{CH}_3)_4$ все электроны вовлечены в нормальные ковалентные связи, которые элементарная классическая теория валентности описывает как двухцентровые двухэлектронные связи. Тем не менее, эти соединения образуют полимеры из-за тенденции атомов B, Be, Al, Pt к полному использованию валентных орбит. В образованных таким образом полимерах существует больше химических связей, чем число пар электронов, необходимых для этого. Поэтому такие соединения назвали «электронно-дефицитными». Полимеризация этих соединений возможна путем трех- и многоцентровых связей, т. е. связей, в которых электронная пара находится в поле трех или более ядер^{18, 285, 286}.

Простейший полимер этого вида — диборан B_2H_6 . Было установлено, что это соединение имеет строение, в котором два атома водорода образуют мостиковые связи двумя атомами бора^{287–291}:



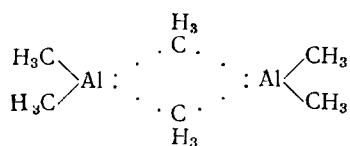
образуя цикл B_2H_2 , а другие четыре водородных атома, остаются вне этого цикла. Для выяснения природы связей $\text{B}...\text{H}...\text{B}$ в цикле было высказано несколько предположений²⁹².

Молекула диборана содержит восемь атомов, следовательно она должна была бы иметь 7 ковалентных связей, т. е. 14 электронов, но в молекуле диборана имеется только 12 электронов, из которых 8 использовано в 4 внешних $\text{B}-\text{H}$ связях. Для связей $\text{B}...\text{H}...\text{B}$ остается только четыре электрона. Объяснение того, что четыре электрона могут связывать четыре атома, было дано теорией молекулярных орбит. Оказалось, что гибридные орбиты двух атомов бора могут накладываться на орбиту $1s$ водородного атома. Таким образом, образование цикла B_2H_2 основано на образовании двух трехцентровых связей $\text{B}...\text{H}...\text{B}$.

Идея многоцентровых орбит была распространена и на объяснения структуры других гидридов бора²⁹³: B_5H_9 ^{294, 295}, B_5H_{11} ²⁹⁶, B_7H_{10} ^{297, 298}, B_6H_{10} ²⁹⁹, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ³⁰⁰ и др.^{301–303} и позволила интерпретировать структуры других электронно-дефицитных молекул.

Интересно полимерное соединение бора с многоцентровыми связями B_4Cl_4 , полученное Урри, Уортником и Шлезингером³⁰⁴. Это соединение могло бы быть гомоциклическим, но электронографически^{307, 308} было показано, что атомы бора расположены в вершинах правильного тетраэдра и связаны между собой полицентровыми связями, образованными с участием 3р электронов хлора.

Триметилалюминий является димером³⁰⁹. Структура его была определена при помощи дифракции электронов^{310, 311} и основана на образовании метильных мостиков:



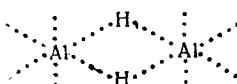
Связи $\text{Al} \dots \text{CH}_3 \dots \text{Al}$ — трехцентровые и осуществляются накладыванием свободных орбит атомов алюминия на p орбиты группы CH_3 . $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ и CH_3AlCl_2 также димеры. В этом случае роль мостика играют атомы хлора:



Здесь молекулы не электроно-дефицитны, но вероятно, что связи $\text{Al} \dots \text{Cl} \dots \text{Al}$ тоже трехцентровые.

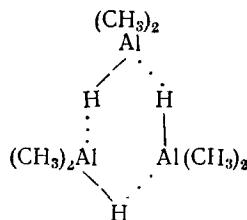
Интересно, что $\text{Ga}_2(\text{CH}_3)_6$ менее стабилен, вероятно, из-за того, что большие размеры атома галлия препятствуют достаточному наложению трех орбит.

Образованием многоцентровых связей можно объяснить структуру тидрида алюминия $(\text{AlH}_3)_x$, где каждый атом алюминия окружен шестью



атомами водорода³¹². Так же можно объяснить и полимерность гидридов галлия $(\text{GaH}_3)_x$ ³¹³⁻³¹⁵ и индия $(\text{InH}_3)_x$ ³¹⁶.

Гидрид диметилалюминия $\text{HAl}(\text{CH}_3)_2$ является тримером^{317, 318} циклического строения. Другие сходные соединения, например $[\text{HAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ и $[\text{HAl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$, тоже электроно-дефицитные полимеры. И в этом случае полимер имеет многоцентровые связи:



Индий, благодаря своему положению в периодической системе элементов, имеет к. ч. больше алюминия; поэтому полимер триметилиндия является тетramerом $[\text{In}(\text{CH}_3)_3]_4$. Это соединение имеет кубическое строение³¹⁹; часть метильных групп, расположенных на вершинах куба, служат мостиками. Тетрамерная молекула образуется при помощи многоцентровых орбит. Внешние связи $\text{In}-\text{CH}_3$ являются обычными ковалентными связями.

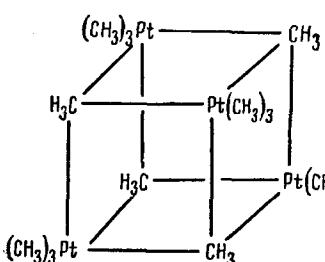
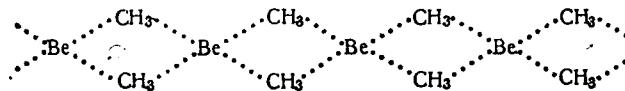


Рис. 21. Строение $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_4]$

Как показал рентгенографический анализ, сходный состав³²⁰ и строение³²¹ имеет тетраметилплатина $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_4]$ (рис. 21). Соединение $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}]_4$ имеет аналогичную структуру: в вершинах куба расположены атомы хлора и платины³²¹. В этих соединениях платина обладает к. ч.=6 благодаря использованию орбит d^2sp^3 ; тенденция и к полному использованию этих орбит¹⁶ приводит к полимеризации. Тетраметилсвинец $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ не полимерен, так как свинец имеет только две орбиты sp^3 .

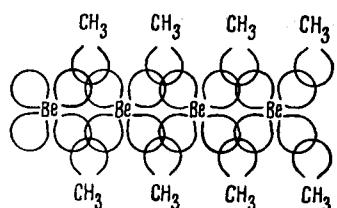
Многоэлектронные многоцентровые связи могут определять и образование электронодефицитных полимеров с большим молекулярным весом. Рентгенограммы $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ ³¹¹ показали, что он состоит из линейных

бесконечных цепей; атомы бериллия связаны метильными мостиками (рис. 22).

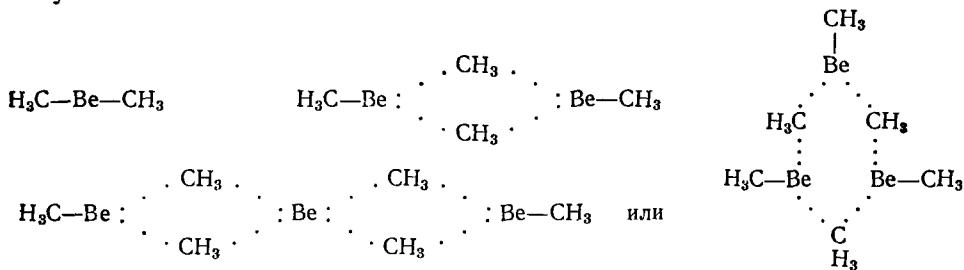


Атомы бериллия окружены тетраэдрически четырьмя группами CH_3 . Связи $\text{Be} \dots \text{CH}_3 \dots \text{Be}$ слабее простых ковалентных связей и могут быть рассмотрены как «полусвязи»; это зависит также от длины связи³²² $\text{Be} \dots \text{CH}_3 = 1,92 \text{ \AA}$ (нормальные ковалентные связи $\text{Be}-\text{C}$ имеют длину 1,73 \AA).

Рис. 22. Образование трехцентровых связей в цепи $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_x$

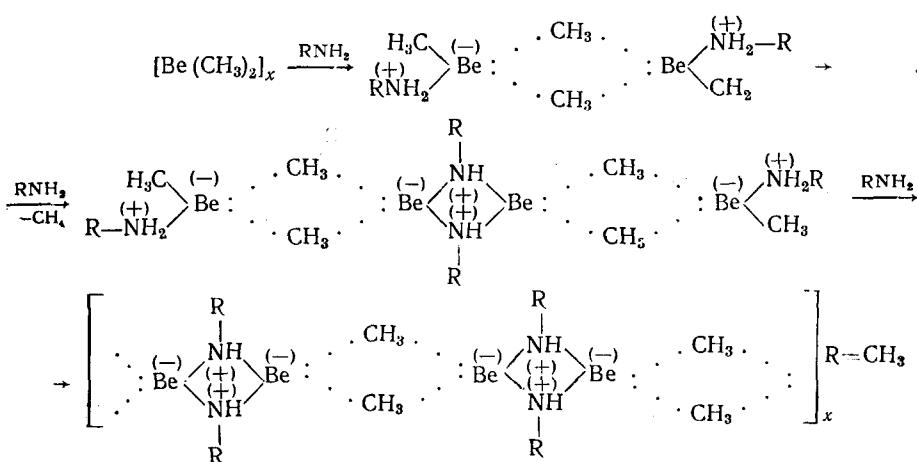


В парах $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ образует мономерные, димерные и тримерные молекулы³²³:

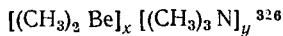
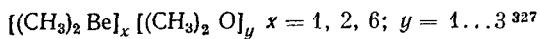
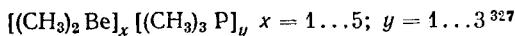


С химической точки зрения, электронодефицитные соединения выступают как кислоты Люиса, т. е. реагирует с донорами электронов. Это происходит из-за того, что двухцентровая двухэлектронная связь более устойчива, чем пара неподеленных электронов и чем двухэлектронная трехцентровая связь²⁸⁵. Поэтому понятно, что боргидриды легко реагируют с аминами и другими донорами электронов^{305, 324, 325}.

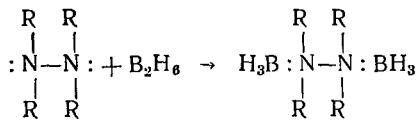
Таким же образом можно объяснить интересные реакции $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]$ с аминами³²⁶, эфирами и фосфинами³²⁷. При реакции с первичными аминами полимер расщепляется, образуются координационные мостики $\text{Be}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{N}}{\text{H}}}-\text{Be}$ и образуется полимер, содержащий как двухцентровые координационные связи, так и трехцентровые связи:



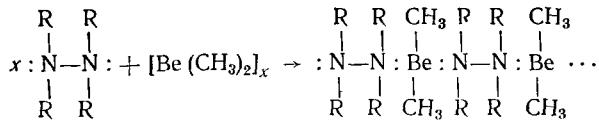
Таким образом, получены группы соединений, общего состава:



Недавно было получено интересное производное тетраметилгидразина с дибораном³²⁸:

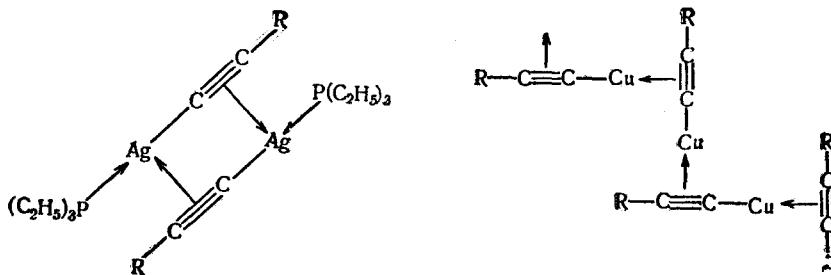


Диметилбериллий, имеющий две свободных орбиты, способен образовать линейный высокомолекулярный полимер:

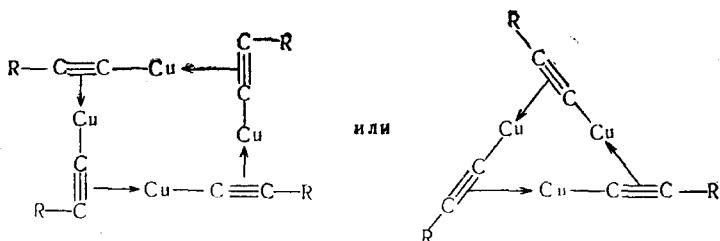


Несмотря на то, что электронодефицитные соединения нестабильны, что затрудняет возможность их практического применения, они могут быть интересны для синтеза других ценных полимеров.

К той же группе, вероятно, можно отнести и недавно полученные ацетиленовые полимеры одновалентной меди и серебра³²⁹: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{PAgC}\equiv\text{CR}$ димерно в нитробензоле, а сходное соединение меди — тример или тетramer. Предполагается, что строение этих соединений следующее:

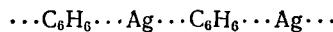


Для соединения меди мы предполагаем циклическое строение:

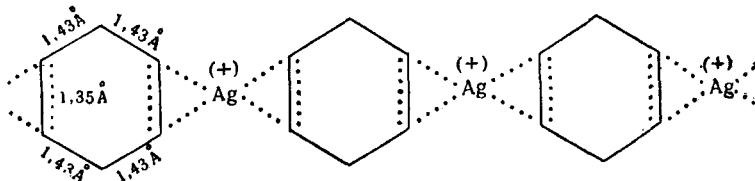


Вероятно, связь между атомом металла и группировкой $\text{C}\equiv\text{C}$ является трехцентровой. Тот же тип связи находится, вероятно, и в соеди-

нении $C_6H_6 \cdot AgClO_4$, которое можно представить в виде полимерной цепи³³⁰:



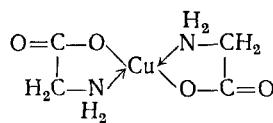
в которой бензольные кольца сильно искажены (четыре связи C—C равны 1,43 Å, две связи C—C равны 1,35 Å).



Вероятно, возможность существования таких полимеров очень велика. Изучение электронодефицитных соединений находится только в начальной стадии, поэтому результаты исследований в этой области представляют большое научное значение.

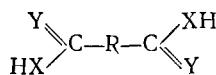
V. КЛЕШНЕВИДНЫЕ (ХЕЛАТНЫЕ) ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В химии комплексных соединений имеют большое значение так называемые хелатные (клешневидные) соединения^{35-37, 331} — комплексы, в молекуле которых атом металла входит в цикл (обычно пяти- или шестичленный), например:

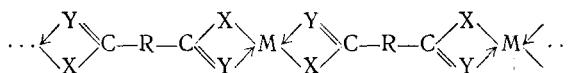


Недавно, Берлин и Матвеева³³² предложили название *хелатофор*, для групп, способных образовывать хелатные циклы.

Органические соединения типа:



где X=O, S, NH и т. д.; Y=O, S, NH при взаимодействии с ионами металла могут образовать хелатные полимеры, общей структуры:

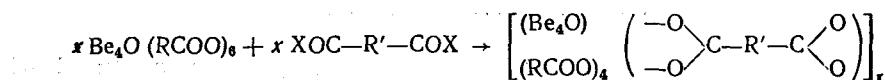


Поскольку вопросы химии хелатных полимеров подробно рассмотрены в обзоре Берлина и Матвеевой³³², мы остановимся только на примерах соединений, в молекуле которых атом металла принимает участие в построении главной цепи, чередуясь с органическими группами. Известны несколько классов соединений этого типа.

Эллиот³³³ получил полимеры кобальта с бис- α -аминокислотами. Было бы целесообразно изучить тиоаминокислоты, амиды кислот и других производных такого строения, для получения новых хелатных полимеров.

Иногда только присутствие карбоксильной группы у концов углеводородной цепи достаточно для образования координационных полиме-

ров. Так, из основного ацетата берилля $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ с двухосновными органическими кислотами образуются полимеры:

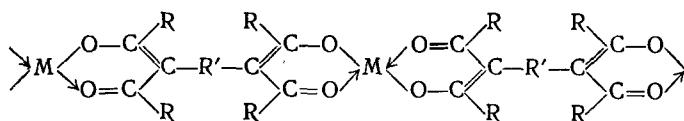


где $\text{X} = \text{OH}, \text{OR}$.

Полимеры, содержащие бериллий, получены из янтарной^{334, 335}, адипиновой, себациновой, изофталевой и терефталевой кислот³³⁶.

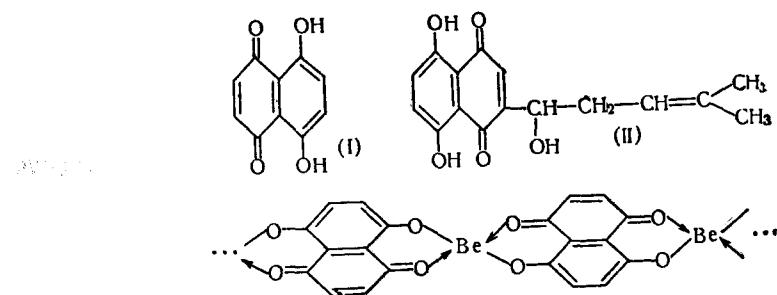
Даже медные соли α - ω -дикарбоновых кислот имеют двухмерное высокополимерное строение³³⁷. Также полимерны соединения одновалентной меди с α - ω -динитрилами $[\text{Cu}(\text{NC}-\text{R}-\text{CN})_2]\text{NO}_3$, как показало рентгенографическое изучение комплексов сукцинонитрила³³⁸, глутаронитрила³³⁹ и адипонитрила³⁴⁰.

Большое число координационных полимеров было получено реакцией тетракетонов с Be, Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Pd, Mn, Sr, Cd и др.³⁴¹⁻³⁴⁴

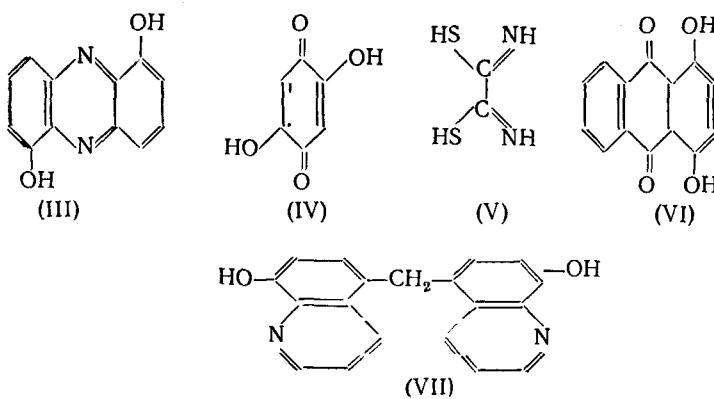


Сходным строением обладают хелатные полимеры алюминия³⁴⁵.

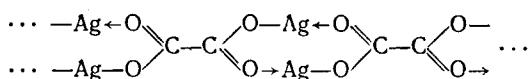
Оксинафтохиноны также обладают способностью к образованию полимеров. Получены линейные полимеры берилля с нафтазарином и алканом³⁴⁶:



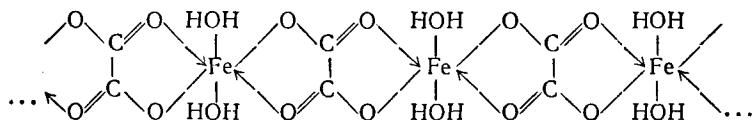
Известны полимеры с различными ионами металлов и 1,6-диоксифеназином (III)³⁴⁷; 2,5-диоксibenзохиноном (IV)³⁴⁷, рубеановой кислотой (V)^{348, 349}, 5-формилсалицилальдегидом³⁵⁰, хинизарином (VI)³⁵¹, бис-(8-оксихинолинил) метаном (VII)³⁵² и другими аддендами³⁵³⁻³⁵⁹:



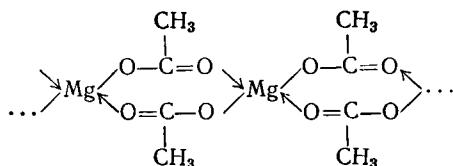
Интересны полимеры, в которых хелатный цикл содержит два атома металла, например, щавелево²кислое серебро³³⁰:



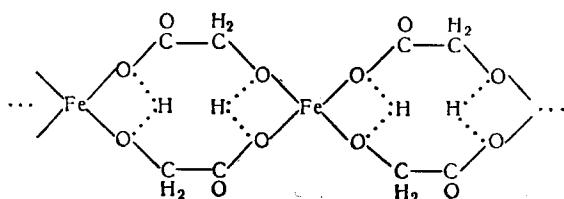
Оксалат железа также является линейным полимером³³¹:



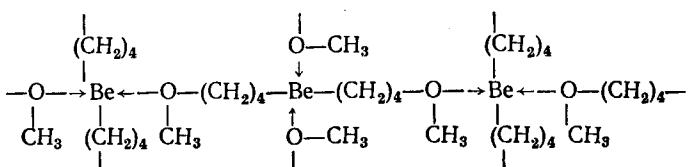
Повышенная вязкость концентрированных растворов ацетата магния объясняется образованием полимеров^{332,333}:



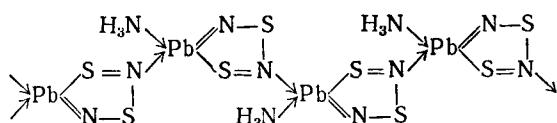
Как показали данные ИК-спектра, гликоляты железа представляют собой полимеры такого же типа³³⁴



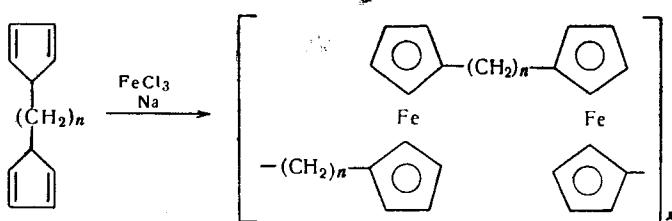
Интересные полимеры встречаются среди органических производных бериллия³³⁵:



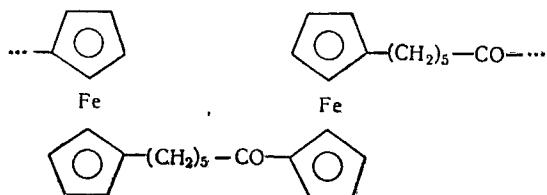
Возможно существование чисто неорганических хелатных полимеров, например Pb(NS)₂NH₃³³⁶:



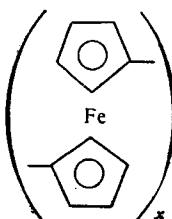
Успехи химии металлоценов сделали возможным получение новых типов полимеров, содержащих в главной цепи металлоценовые группы. Была осуществлена реакция^{337, 338}:



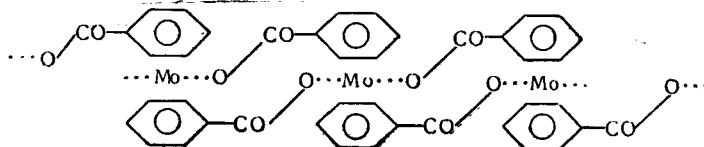
Другие авторы³⁶⁸ получили полимеры, имеющие строение:



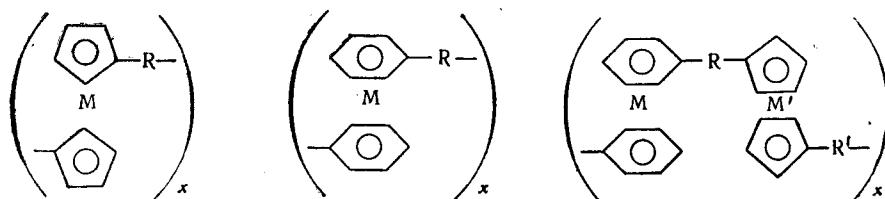
Недавно Коршак и другие³⁶⁹ синтезировали полиферроцил, с мол. весом ~2500:



Интересен металлоценовый полимер -- дибензоат двухвалентного молибдена³⁷⁰, которому приписано строение:

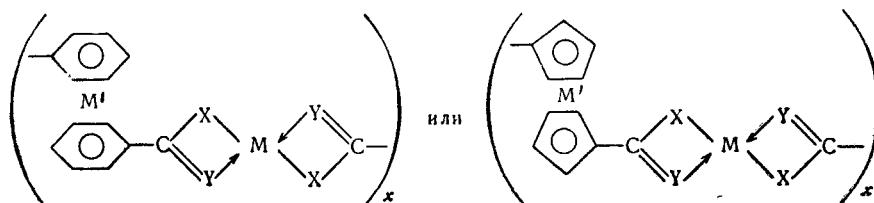


Возможны еще многие неиспользованные пути, которые могут привести к синтезу новых типов полимеров. Было бы интересно получить полимеры следующих типов:

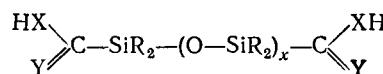


где R = алкил, арил, —O—, —S—, —NH—, R₂SiO—, —R₂P=N—, и т. д.

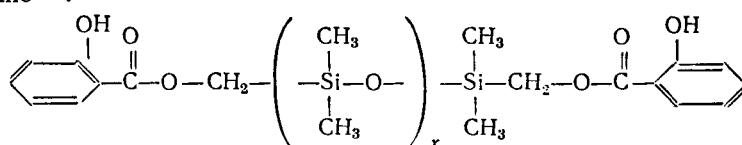
Другим путем было бы присоединение хелатофорной группы к металлоценовому скелету и получение соответствующих хелатных полимеров:



Также было бы интересно получить хелатные полимеры, в которых хелатофор связан с силоксановым или другим элементоорганическим радикалом:



Соединение³⁷¹:



представляет интерес с этой точки зрения.

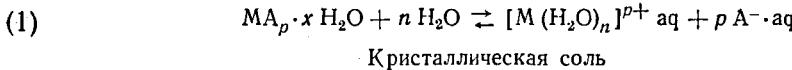
Так как хелатные полимеры сочетают свойства органических и неорганических полимеров и обладают высокой термической и химической стойкостью, можно считать, что в дальнейшем они будут играть особую роль в получении новых искусственных материалов со специальными свойствами.

VI. ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

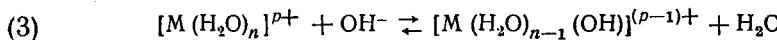
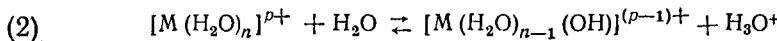
1. ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Гидратация ионов в водном растворе уже давно известна, но подробное изучение водных растворов солей металлов показало, что явления, происходящие в растворе, очень разнообразны и сложны. Часто водные растворы солей имеют кислый или щелочной характер. Это указывает на то, что в растворе происходят химические взаимодействия между ионами металлов и молекулами воды (гидролиз). Так как современные исследования показали, что нередко при таких реакциях в растворе образуются многоядерные комплексные соединения, являющиеся координационными полимерами, мы рассмотрим ниже эти явления.

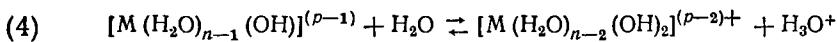
Первая реакция, происходящая при растворении соли в воде — гидратация ионов. Если имеется соль катиона M^{p+} , имеющего к. ч. по отношению к воде n , с анионом A (A принимаем одновалентным анионом для упрощения химических уравнений), то в этом случае гидратация может быть описана уравнением:



Этой простой реакции гидратации следует ряд вторичных реакций, которые определяют в большой мере кажущиеся свойства раствора (рН, электропроводность и т. д.). Координационно-связанные с центральным атомом водные молекулы могут терять атомы водорода или могут быть заменены ионами OH^- из раствора:



Как видно, уменьшение концентрации водородных ионов способствует развитию этой реакции. Возможно образование комплексов с одним, с двумя или большим числом координационно-связанных гидроксильных групп у центрального атома:

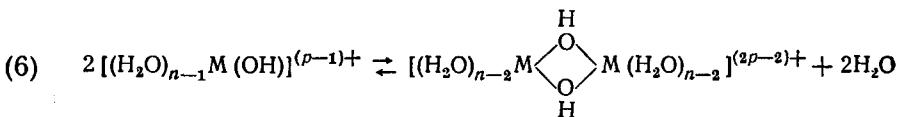
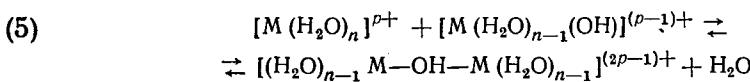


Когда их число равно валентности металла p , то выпадает гидроокись.

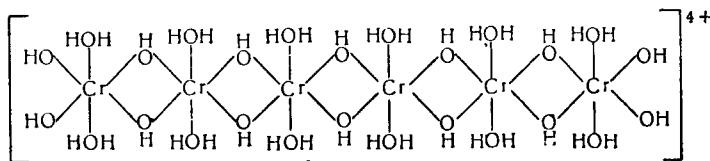
Отсюда видно, что эти реакции сопровождаются увеличением концентрации ионов H^+ в растворе (или H_3O^+), и поэтому могут быть изучены обычными методами определения концентрации водородных ионов в растворе.

Нас особенно интересует реакция образования гидроксокомплексов в растворе, так как эти комплексы могут конденсироваться с образованием многоядерных комплексов⁸⁵⁻⁸⁷, т. е. координационных полимеров. Поэтому мы будем игнорировать другие возможные реакции в водном растворе (см.^{372, 373}) и остановимся только на образовании этих комплексов. В таких многоядерных комплексах группы OH играют роль мостиков (обзор см.³⁷⁴).

Реакции гидролитической координационной полимеризации можно представить следующими уравнениями:

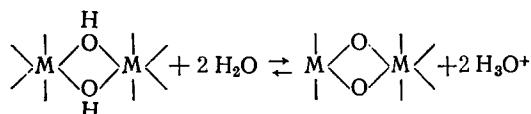


Эти реакции могут продолжаться с образованием координационных полимеров повышенного мол. веса с 3, 4, 6 и большим числом металлических ядер. Показана⁸⁷ возможность образования комплексных полимеров вида:



Мы уже отмечали, что увеличение концентрации ионов OH^- в растворе способствует реакциям (2), (3), (4), которые являются начальными этапами процесса полимеризации в растворе. При подщелачивании раствора соли до выделения гидроокиси металла в растворе присутствуют координационные полимеры. Полимеризация развивается по мере подщелачивания и оканчивается осаждением гидроокиси металла, который является высокополимером (см. гл. IV).

При стоянии раствора происходят другие реакции, которые изменяют природу полимеров, например:

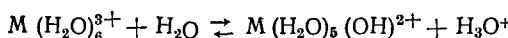


Этой реакции способствует уменьшение концентрации водородных ионов в растворе и повышение температуры.

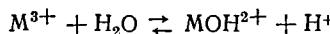
В свете этих сведений становятся понятными реакции образования гидроокисей, окисей и основных солей в водных растворах и их полимерная структура. Такие представления о реакциях гидролиза (лучше называть их реакциями координационной гидролитической полимеризации) были изложены в работах Стиасни^{375, 376}, Томаса^{377–380}, Яндера и Яра^{381–384} и позже в исследованиях Голла и Айринга³⁸⁵, Покраса^{372, 373}, Краусса^{386, 387}, Фошера^{388–391}, Суше^{392–393}, Силлена и сотрудников^{394–422}. В частности, работы, выполненные сотрудниками Технологического института из Стокгольма^{387, 394–419} за последние 10 лет внесли большой вклад в объяснение реакций, протекающих в процессе гидролиза.

Силлен нашел общие уравнения, описывающие процесс гидролиза и разработал математический метод вычисления состава и полимеризационной степени координационных полимеров в растворе. Метод описан в нескольких обзора^{387, 394} и в оригинальных статьях^{395–398}.

Далее мы рассмотрим некоторые реакции гидролиза. Для упрощения реакцию:



будем изображать таким образом:



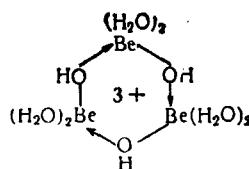
Изучение большого числа ионов металлов позволило классифицировать металлы в реакциях гидролиза следующим образом.

а. Металлы, которые при гидролизе образуют только одноядерные комплексы: Hg(I)³⁹⁹, Hg(II)⁴⁰⁰, Fe(II)⁴⁰¹, Tl(III)^{402, 403}, Cd(II)⁴⁰⁴, Ag(I)^{405, 406}. Например, Hg²⁺ образует [HOHgOH₂]⁺ и [HOHgOH]. В растворах Fe²⁺ образуются ионы [FeOH]⁺ и т. д.

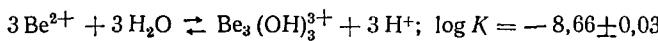
б. Ионы, которые при гидролизе образуют двухъядерные комплексы или ограниченное число комплексов определенной степени полимеризации: Be (II)⁴⁰⁷, Cu (II)⁴⁰⁸, Sn (II)⁴⁰⁹, Fe (III)^{403, 410}, Bi (III)^{411, 412}, Al (III)^{403, 413}.

в. Ионы, которые при гидролизе образуют непрерывные ряды многоядерных комплексов, общего состава $\{M[(OH)_pM]_x\}_{[(n-p)x+n]}^{[(n-p)x+n]}$ где p — число групп OH, n — заряд иона металла M^{n+} , x — степень полимеризации. В эту группу входят ионы: UO₂²⁺⁴¹⁴, In (III)^{403, 415}, Sc (III)^{403, 416}, Th (IV)^{417, 418}, U (IV)^{418, 419}.

Ионы, образующие определенные многоядерные комплексы. Гидролиз иона бериллия Be²⁺ был изучен электронометрически, при помощи хингидронного и каломельного электрода^{394, 407}. Главный продукт реакции гидролиза — ион Be₃(OH)₃³⁺, наряду с которым образуются малые количества иона Be₂OH³⁺ и Be(OH)₂.



Предполагают, что бериллий тетраэдрически координирован, как в Be(OH)₂, с участием молекул воды; катион Be₃(OH)₃³⁺ имеет циклическое строение. Основная реакция гидролиза бериллия:

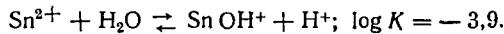
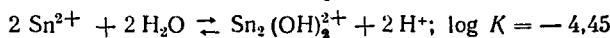
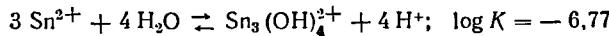


Авторы предполагают, что соединения BeOH(H₂O)₂[HgCl₃], Be(OH)(H₂O)₂[HgBr₃] и Be₃(OH)₃(H₂O)₆[Hg₂J₇], описанные Славко^{423–425}, содержат полимерные циклические катионы того же строения.

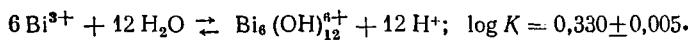
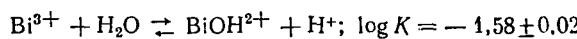
Гидролиз бериллия изучали еще Фошер³⁸⁸⁻³⁹⁰ и Суше^{392, 393}, которые предполагали существование иона $\text{Be}_4(\text{OH})_4^{4+}$ в растворе. Скандинавские авторы⁴⁰⁷ не подтверждали это мнение. Ион $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$, который предполагали другие авторы^{426, 427}, также отсутствует в растворе.

В водном растворе ион Cu^{2+} гидролизуется только с образованием двухъядерных комплексов $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ⁴⁰⁸.

При гидролизе иона Sn^{2+} образуются моно-, ди- и тримерные комплексы, состава SnOH^+ , $\text{Sn}_2\text{OH}_4^{2+}$ и $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$ по реакциям⁴⁰⁹:

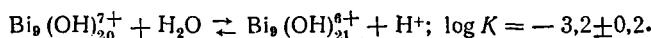
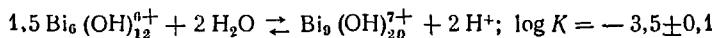


При гидролизе иона висмута Bi^{3+} происходят равновесные реакции^{411, 412}:



Главный продукт реакции ион $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ (или $\text{Bi}_6\text{O}_6^{6+}$). Непрерывный ряд комплексов $\{\text{Bi}[(\text{OH})_2\text{Bi}]_n\}^{3+n}$, какказалось ранее, не образуется⁴²⁰.

Эти поликатионы с шестью атомами висмута гидролизуются с образованием 9-ядерного катиона⁴¹²:



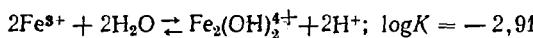
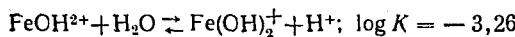
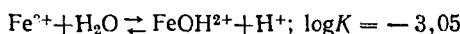
Структура этих комплексов неизвестна.

Другие авторы, которые изучали гидролиз висмута, доказали присутствие многоядерных комплексов в растворе различными методами; фотометрически⁴²⁸ были обнаружены ионы $\text{Bi}_4\text{O}_4^{4+}$, $\text{Bi}_5\text{O}_5^{5+}$ и $\text{Bi}_6\text{O}_6^{6+}$. Ультрацентрифугированием⁴²⁹ нельзя было установить содержат ли комплексы 5 или 6 атомов висмута.

Тобиас⁴³⁰ считает, что гидролиз Bi^{3+} происходит по уравнениям:

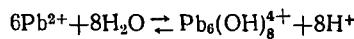
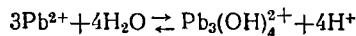
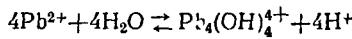
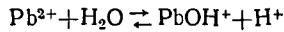


Трехвалентное железо образует при гидролизе только одно- и двухъядерные комплексы^{403, 410}



При продолжении гидролиза образуется гидроокись металла.

Гидролиз иона Pb^{2+} происходит с образованием следующих продуктов⁴²¹:



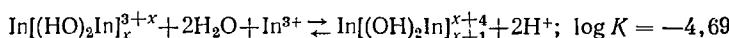
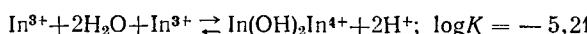
Педдерзен⁴³¹ доказал образование ионов $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$ и $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, а Фошер⁴³² считает, что при гидролизе Pb^{2+} образуются $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_9(\text{OH})_{12}^{6+}$ и PbOH^+ .

Гидролиз иона Al^{3+} был изучен различными авторами, которые подчеркнули присутствие многоядерных комплексов в растворе. Работы Броссета, Бидермана и Силлена^{403,413} не могли точно определить, образуются ли в растворе комплексы с определенными степенями полимеризации или непрерывные ряды полимеров. В кислой среде образуются ионы состава $\text{Al}_1(\text{OH})_5\text{Al}_2\text{I}_x^{3+x}$, а в щелочной среде ионы $[\text{Al}(\text{OH})_3]_x(\text{OH})^-$; нельзя сказать принимает ли x ряд значений или только определенные значения. В кислой среде наиболее вероятно образование комплекса $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, для которого предполагается циклическое строение (рис. 23). Это совпадает с данными Кольшутера и Гантельмана⁴³³, которые криоскопическим методом в растворе с $\text{Al} : \text{OH} = 1 : 1,5$ нашли, что величина молекулы соответствует шести атомам Al, т. е. иону $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$.

Комплексные ионы $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и $\text{Al}_3(\text{OH})_6^{3+}$, даже если образуются в растворе, не являются главными продуктами гидролиза. Не исключено присутствие в растворе комплексов с большими степенями полимеризации.

Ионы, образующие непрерывные ряды полимеров. Ионы некоторых металлов образуют при гидролизе многоядерные комплексы неопределенной степени полимеризации. Образуются непрерывные ряды полимеров, общего состава $\text{M}[\text{HO}]_x\text{M}_x^+$, где $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6\dots$

При гидролизе иона In^{3+} происходят равновесные реакции^{403,415}:



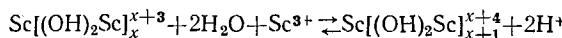
в общем виде: $(x+1)\text{In}^{3+} + 2x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_x^{3+x} + 2x\text{H}^+$.

Структура этих полимеров, вероятно, линейная, так как рентгенографически установлено^{214,434}, что основные соли индия содержат полимерные ионы линейного строения $\text{In}(\text{OIn})_x^{x+3}$.

Гидролиз иона Sc^{3+} ^{403,416} происходит по общему уравнению:



Раствор содержит соединения с $x = 1, 2, 3$, как например, $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и $\text{Sc}_3(\text{OH})_4^{6+}$ и высшие полимеры. Увеличение степени полимеризации происходит ступенчато по уравнению:



Новые данные^{417,418} о гидролизе тория Th^{4+} указывают на образование ряда комплексов состава $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_x$, где $x = 1, 2, 3\dots 6$ и >6 . Старые исследования показали, что происходит образование ионов $\text{Th}_4\text{O}_4^{8+}$, другие авторы⁴³⁵ указывают на образование ионов $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}_2(\text{OH})_3^{6+}$ и $\text{Th}_5(\text{OH})_12^{8+}$. Ион $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ был обнаружен Хитаненом и Силленом⁴³⁶. Предполагается линейное строение поликатионов, образующихся при гидролизе: $\text{Th}_{\text{OH}}^{\text{O}}\text{Th}_{\text{OH}}^{\text{O}}\text{Th}_{\text{OH}}^{\text{O}}\dots\text{Th}_{\text{OH}}^{\text{O}}\text{Th}$ или $\text{Th}(\text{OH})_2^{\text{O}}\text{Th}_x^{x+4}$. Это предположение основано на данных рентгенографического анализа⁴²², при помощи которого было определено присутствие цепей $\text{Th}(\text{OH})_2^{\text{O}}\text{Th}_x^{x+4}$ в структуре основного сульфата и хромата тория (SO_4ThOH и CrO_4ThOH), а также на электронографическом изучении^{437,438} гидроокси тория.

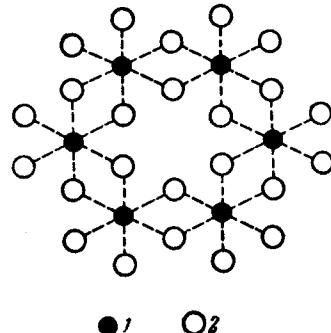
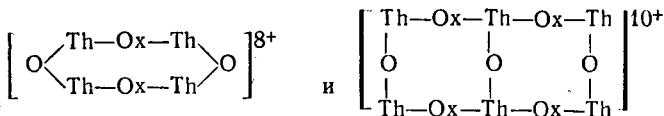


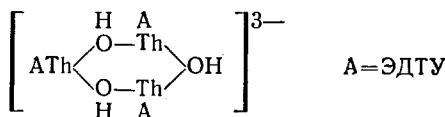
Рис. 23. Строение шестиядерного комплекса $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ аq. 1 — Al, 2 — OH или H_2O

Интересно, что многоядерные комплексы тория, содержащие мостики Th—O—Th, образуются и с щавелевой кислотой⁴³⁹. Оказалось, что образуются ионы $[Th_4O_2(Ox)_2]^{8+}$ и $[Th_6O_3(Ox)_4]^{10+}$, где $Ox = (COO)_2^-$ с возможным строением:



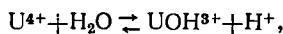
Конечно, молекулы воды участвуют в координации атомов тория.

Хелаты тория с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТУ) гидролизуются с образованием циклического тримера⁴⁴⁰:



Гидролиз иона U^{4+} ^{418, 419} происходит подобно гидролизу иона Th^{4+} .

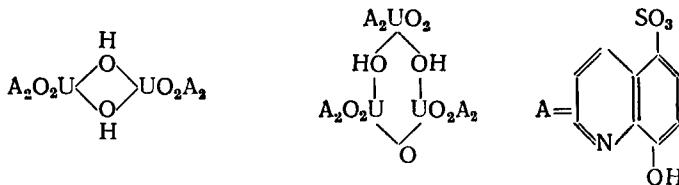
Вначале образуется одноядерный комплекс:



а потом полимеры: $(x+1)U^{4+} + 3xH_2O \rightleftharpoons U[(OH)_3U]^{4+x} + 3xH^+$. По-видимому, эти полимеры имеют линейное строение $U(OH)_xU^{4+x}$, аналогично с соединением $U(OH)_2SO_4$, изученным рентгенографически⁴⁴¹, которое содержит бесконечные цепи $[U(OH)_2]_x^{2+}$. В соединении $U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ рентгенографически были обнаружены⁴⁴² отдельные ионы $U_6O_4(OH)_4^{12+}$.

Результатом гидролиза иона UO_2^{2+} является образование ряда полимеров состава $UO_2[(OH)_2UO_2]^{x+2}$ (или $UO_2(OUO_2)_x^{2+}$)⁴¹⁴. Предполагается, что строение этих комплексов основано на слоях данного состава, в которых группа UO_2 образует четыре координационные связи U—O, как в структуре $BaUO_2O_2$ ⁴⁴³ и $CaUO_2O_2$ ⁴⁴⁴. Новые работы⁴⁴⁵ показали образование катионов состава $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ и $(UO_2)_3 \cdot (OH)_4^{2+}$.

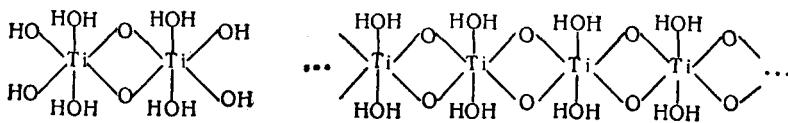
По аналогичному механизму образуются координационные полимеры в растворах некоторых хелатов уранила⁴⁴⁶. Так, образуются димеры и тримеры следующего строения⁴⁴⁶:



Точное строение таких тримеров еще неизвестно.

В литературе есть данные по гидролизу других ионов, но результаты исследований еще недостаточно убедительны и неизвестен точный состав продуктов гидролиза. Явления полимеризации были обнаружены в растворах солей церия^{447, 448}, в которых присутствуют димеры, тримеры и полимеры. Рентгенограммы показали⁴⁴⁹, что основная соль $CeOSO_4 \cdot H_2O$ содержит высокополимерные цепи Ce—O, а соль $Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ состоит из ионов $Ce_6O_4(OH)_4^{12+}$.

Другие авторы указали на наличие полимерных комплексов в растворах солей титана. Так, в растворе иона Ti^{4+} образуются полимерные комплексы вида⁴⁵⁰:



Спектрофотометрическим путем показано⁴⁵¹, что растворы пероксититановой кислоты также полимерны. Рентгенографически⁴⁵² было установлено наличие высокомолекулярных цепей Ti—O в структуре $TiOSO_4 \cdot H_2O$.

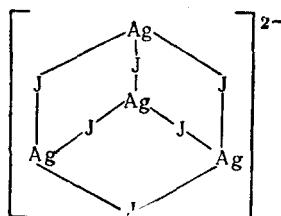
Ион циркония Zr^{4+} также способен к образованию полимеров⁴⁵³. Известно существование ионов $Zr_3(OH)_8^{8+}$ и $Zr_4(OH)_8^{8+}$, вероятно, имеются и высшие полимеры. Это согласуется с данными Лундгрена⁴⁵⁴, который установил рентгенографически, что основной хромат циркония содержит бесконечные цепи $[Zr_4(OH)_6CrO_4]_x^{8+x}$, с координационными связями Zr—OH—Zr. Ионы $Zr_4(OH)_8(H_2O)_16^{8+}$ были обнаружены⁴⁵⁵ и в соединениях $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $ZrOBf_2 \cdot 8H_2O$. Были найдены оксалатные полимеры⁴⁵⁶ $Zr [COO]_n$ ($n=2,3,4$ и т. д.). Некоторые хелаты циркония также полимерны^{457, 458}.

Многие авторы^{375, 376, 459–464} изучали гидролитическую полимеризацию иона хрома Cr^{3+} . Эти работы показывают возможность образования многоядерных комплексов повышенного молекулярного веса. Вероятно, ион Cr^{3+} способен образовать при гидролизе непрерывный ряд полимеров.

Указано также на образование поликатионов повышенного молекулярного веса при гидролизе солей магния Mg (II)³⁸³, цинка³⁸⁴ и плутония⁴⁶⁵.

Во всех этих случаях неизвестно, образуются ли непрерывные ряды комплексов или комплексы определенной степени полимеризации. Поэтому, использование метода Силлена для исследования гидролиза этих ионов было бы очень полезным.

Надо отметить, что не только ион OH, но и другие адденды способны образовать в растворе многоядерные, полимерные комплексы. С этой точки зрения интересна работа Рольфа⁴⁶⁶, обнаружившего образование комплексов $Ag_2(S_2O_3)_4^{2-}$, $Ag_3(S_2O_3)_5^{7-}$ и $Ag_6(S_2O_3)_8^{10-}$, с координационными связями между ионами серебра и тиосульфатными группами. Интересным является ион $Ag_4J_6^{2-}$, в котором атомы Ag и J занимают положения, соответствующие структуре уротропинного вида⁴⁶⁷



Вероятно, метод Силлена может быть использован и в случае многовалентных аддендов. С этой точки зрения было бы полезно изучить системы ионов металлов с этими аддендами или в водном растворе или в органических растворителях. Вероятно, большинству реакций осаждения предшествует образование в растворе полимерных (многоядерных) комплексных ионов. Образование труднорастворимых сульфидов и другие реакции осаждения, используемые в аналитической химии, были бы достойны внимательного изучения с этой точки зрения.

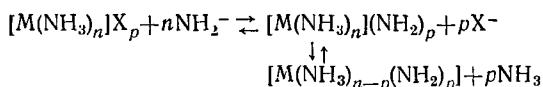
Из этой главы следует, что образование полимерных комплексов в растворе связано с образованием основных солей. Поэтому изучение основных солей представляет большой интерес с точки зрения химии ко-

ординационных полимеров; существующие результаты могут стимулировать такие исследования. Кроме цитированных уже работ, надо отметить также работы Фейткнхета^{266-271, 468}, который изучал ряд основных солей; рентгенографически было доказано, что такие соли являются высокомолекулярными координационными соединениями⁴⁶⁸:

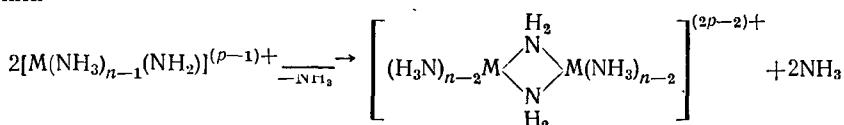
$[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]_{\infty}N$	— двухмерная решетка с простыми слоями
$[\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_N$	— двухмерная решетка с двойными слоями
$[\text{Mg}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClH}_2\text{O}]_{\infty}K$	— линейное высокомолекулярное строение
$[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]_{\infty}G$	— трехмерное высокомолекулярное строение

2. ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

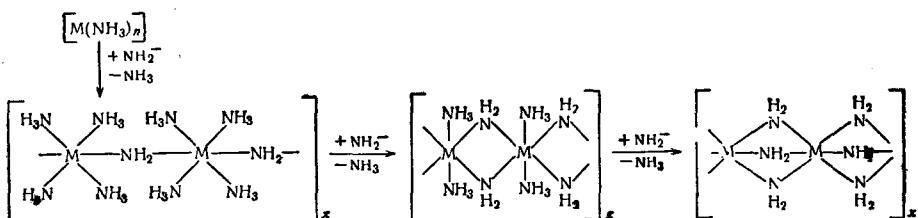
Мы видели, что в аквосистемах, ионы OH^- могут заместить молекулы воды в сольватированном комплексе $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]$ с образованием многоядерных комплексов. Ряд современных исследований показал, что при реакциях комплексных аминов $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{p+}$ с щелочными амидами MNH_2 в жидким аммиаке происходят реакции, сходные с происходящими в водных растворах:



Одновременно с образованием амидокомплексов возможно образование полимеров с выделением групп NH_3 из комплекса; координационная ненасыщенность восполняется бифункциональной группой — NH_2 , играющей роль мостика

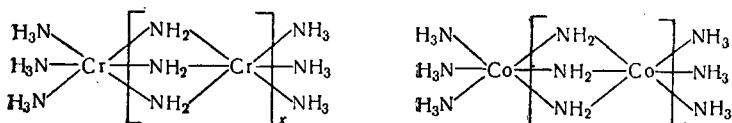


Если концентрация ионов NH_2^- растет, то в растворе происходит образование высокомолекулярных комплексов

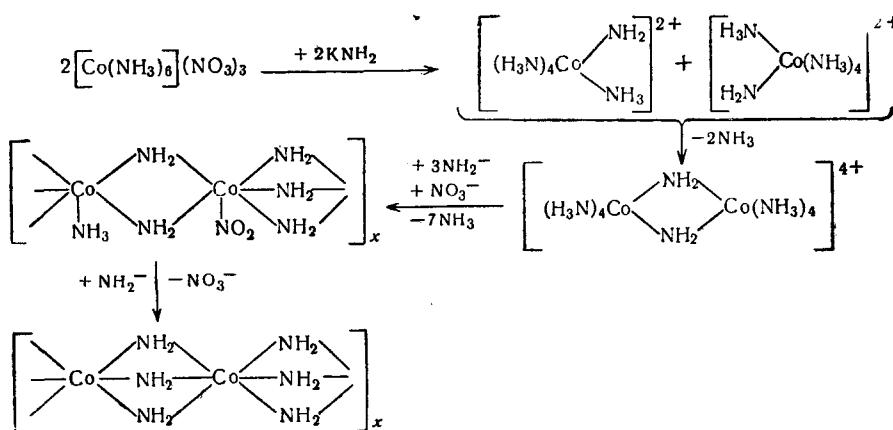


По таким реакциям Шмиц-Дюмон с сотрудниками^{19, 469-471} получили координационные полимеры из амидов, гидроксоамидов, оксоамидов и аллоксоамидов металлов.

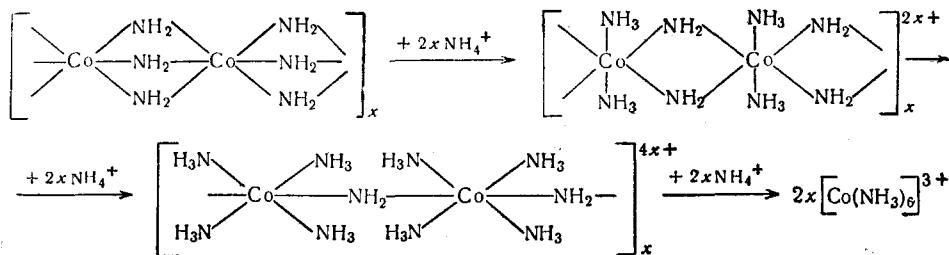
Обработкой $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ амидом калия KNH_2 получены соответствующие амиды $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$ и $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$, в которых Cr и Co сохраняют к.ч. = 6⁴⁷². Шмиц-Дюмон приписал этим соединениям линейное полимерное строение:



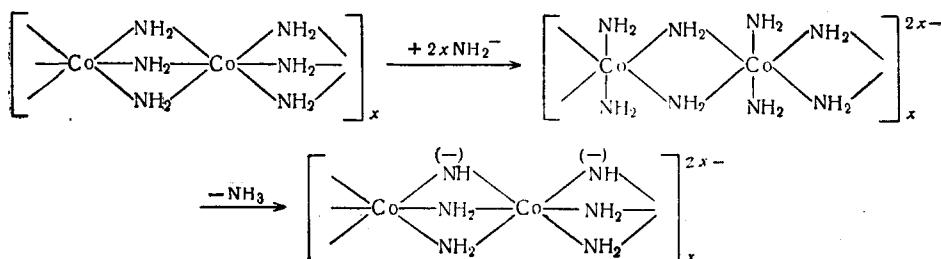
По нашему мнению, вероятнее двухмерное строение, сходное со структурой гидроокисей трехвалентных металлов (рис. 21). Механизм образования этих комплексов следующий⁴⁷³:



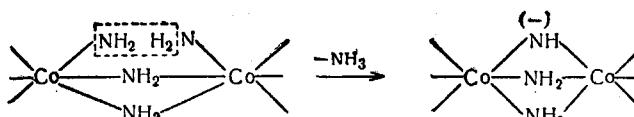
Как и соответствующие гидроокиси, амиды хрома и кобальта имеют амфотерные свойства. Аммониевые соли NH_4X , которые в жидким аммиаке являются кислотами, реагируют с амидами, разрывая часть амидных мостиков ($-\text{NH}_2-$) с образованием *высокомолекулярных катионов*, и наконец одноядерных комплексов:



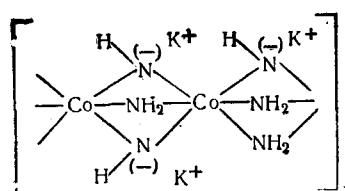
В жидким аммиаке KNH_2 является основанием; он взаимодействует с амидами, разрывая мостики $-\text{NH}_2-$ с образованием *высокомолекулярных анионов*:



Последняя реакция происходит с выделением аммиака из двух соседних групп $-\text{NH}_2$:

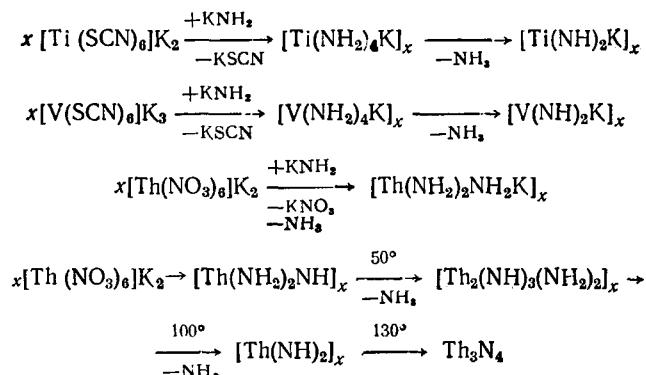


Таким образом образуется соединение следующей структуры⁴⁷⁴:



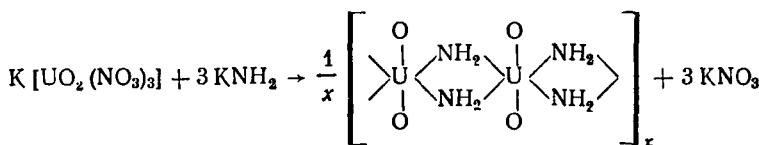
Термическое разложение этого соединения приводит к полимеру $(\text{Co}_2\text{N}_3\text{K}_3)_x$. Сходным образом протекают реакции амида хрома.

Получены также полимерные амиды титана⁴⁷⁵, ванадия⁴⁷⁶ и тория⁴⁷⁷:



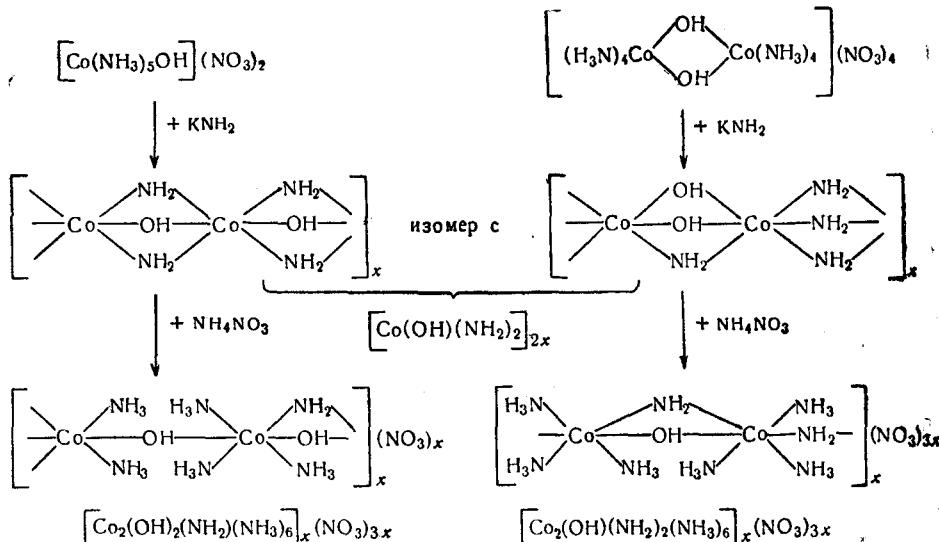
Все эти соединения — полимеры, в которых атомы металлов соединяются группами $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ или $-\text{N}-$. Полимеризация этих соединений происходит из-за стремления металла к сохранению к. ч.=6.

Получен и амид уранила линейного строения⁴⁷⁸.

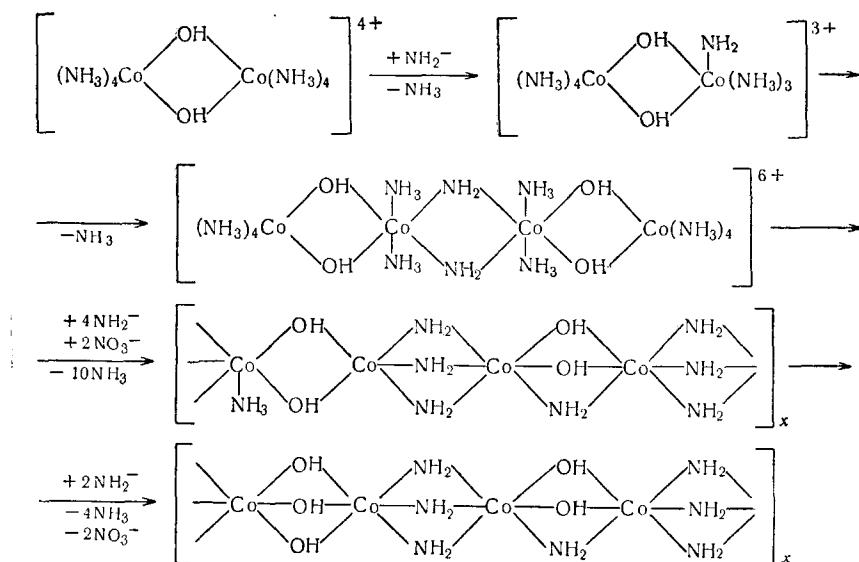


Это соединение обладает амфотерными свойствами, с йодидом аммония образует $\text{UO}_2(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$ и с амидом калия образует $[\text{NO}_2(\text{NH}_2)_2\text{K}_2]$. При термическом разложении образуется полимер $[(\text{UO}_2)_3\text{N}_4\text{K}_6]_x$. Получен ряд комплексов, содержащих одновременно мостики $-\text{OH}-$ и $-\text{NH}_2-$.

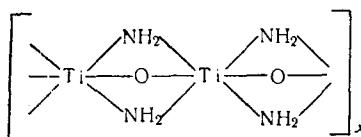
Действием амода калия на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}](\text{NO}_3)_2$ и $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_4$ в жидким аммиаке образуются⁴⁷³ два изомера $[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})]_x$. Вероятно, это первый случай изомерии в химии координационных полимеров. Оба изомера — амфотерные соединения. См. схему образования и структуру этих изомеров и их реакции с NH_4NO_3 :



Определением промежуточных продуктов удалось выяснить механизм реакции.

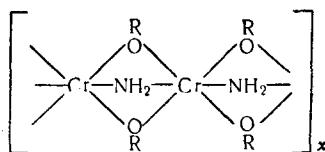


Из оксоамидов известен⁴⁷⁹ только титаниламид, имеющий строение:



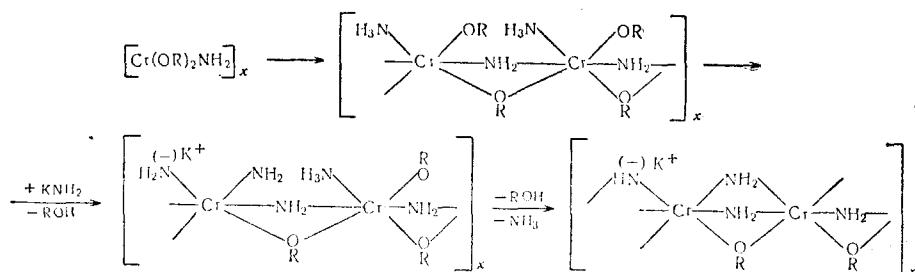
Водородный атом мостиков OH может быть замещен органическими радикалами. В этом случае получаются амилоалкоголяты или алкосоамиды⁴⁸⁰ $[M(OR)(NH_2)_2]$ и $[M(OR)_2NH_2]_x$, где $M=Co, Cr$.

Реакцией между $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, спиртами и амидом калия в жидком аммиаке, получены^{481, 482} амфотерные соединения $[Cr(OR)_2NH_2]_x$:

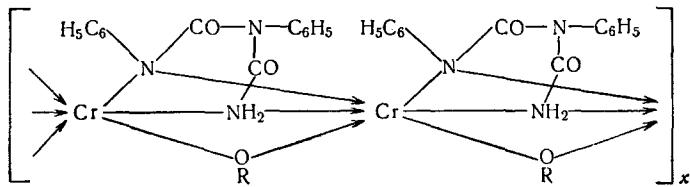


где $R=-CH_2C_6H_5$ ⁴⁸¹; $R=-C_6H_5$ ⁴⁸².

С йодидом аммония эти соединения переходят в $[Cr(NH_3)_6]J_3$, с амидом калия разрывается несколько мостиков и образуется новый полимер:



Полученное соединение имеет строение:



Были изучены⁴⁸⁰ амидоалкоголяты кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{OR}]_x$, где $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$.

В жидким аммиаке соединение КРН₂ реагирует аналогично амиду калия, образуя полимеры. Были получены⁴⁸³ $[\text{Co}(\text{PH}_2)_3]_x$ и $[\text{Ni}(\text{PH}_2)_2]_x$ и другие соединения, содержащие группы $-\text{NH}_2-$ и $-\text{PH}_2-$.

VII. ПЕРСПЕКТИВЫ, ВОПРОСЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обзор координационных полимеров показывает особую роль координационных связей в высокомолекулярной химии. Химия координационных полимеров является интересным разделом современной неорганической химии и химии комплексных соединений, обогащающих химию высокомолекулярных соединений новыми возможностями синтеза.

Из настоящего обзора видно, что исследования в этой области находятся в начальной стадии развития. Необходимо продолжение и расширение исследований для решения следующих задач, которые стоят перед химией координационных полимеров:

а. Изучение структуры неорганических соединений, потенциально полимерных, в частности производных переходных металлов как цианидов, сульфидов, галогенидов, сульфоцианидов, комплексных соединений с аномальным координационным числом, основных солей, амидов, металлов, хелатных соединений и др. Для этого необходимо широко использовать рентгенографические, электронографические, спектральные и другие физические методы.

б. Определение молекулярного веса неорганических соединений и их органических производных в различных условиях, главным образом в инертных растворителях, в которых происходят явления координационной ассоциации (т. е. полимеризации) или в паровой фазе (когда это возможно).

в. Синтез новых координационных полимеров. С этой точки зрения большой интерес представляет синтез металлоценовых полимеров.

г. Физико-химическое изучение координационных полимеров: механизм и кинетика образования и разложения, равновесие в растворе, определение термодинамических величин и т. д.

д. Теоретическое изучение координационных полимеров. Представляет интерес изучение природы химической связи в этих полимерах, вероятно, многоцентровые многоэлектронные связи играют здесь большую роль. Особенно интересна стереохимия этих полимеров.

е. Открытие новых возможностей практического применения. Эти соединения представляют интерес с точки зрения получения новых материалов со специальными свойствами, например, повышенной термостабильностью, полупроводниковыми, диэлектрическими, катализитическими и другими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Жданов, Природа, **1952**, № 9, 19; стр. 26, 27.
2. I. Hădus, Revista de Chimie (Bucureşti), **7**, 721 (1956); J. Chem. Educ., **38**, 134 (1961).
3. I. Hădus, Introducere în chimia ciolurilor anorganice (Введение в химию неорганических циклов), Editura Acad. RPR, Bucureşti, 1960.
4. B. B. Коршак, К. К. Мозгова, Усп. химии, **28**, 783 (1959).
5. А. А. Берлин, В. П. Парини, Хим. наука и пром., **1**, 44 (1956).
6. А. А. Берлин, В. П. Парини, Усп. химии, **18**, 546 (1949).
7. A. Michel, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 1103.
8. H. J. Emeléus, Proc. Chem. Soc. London, **1959**, 202.
9. А. Н. Несмеянов, Усп. химии, **28**, 1164 (1959).
10. D. B. Sowerby, L. F. Audrieth, J. Chem. Educ., **37**, 2, 86, 134 (1960).
11. W. Hückel, Structural Inorganic Chemistry, Vol. I, II, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1951.
12. A. F. Wells, The third dimension in chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1956.
13. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 1955.
14. P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Vol. I, Masson, Paris, 1956.
15. R. S. Nyholm, в томе «Progress in stereochemistry», Vol. I, Butterworth, Sci. Publ., London, 1956.
16. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **28**, 903 (1959).
17. К. А. Андрианов, Там же, **27**, 1257 (1958).
18. O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., **69**, 146 (1957).
19. O. Schmitz-Dumont, Chem. Techn., **10**, 528 (1958).
20. G. Schwarzenbach, Angew. Chem., **71**, 246 (1959).
21. M. L. Judd, Metal-containing polymers (coordination compounds), Univ. Microfilms Ann Arbor, Mich.; C. A., **53**, 15848 g (1959).
22. S. C. Abrahams, Acta Cryst., **8**, 661 (1955).
23. J. Burns, J. Waser, J. Am. Chem. Soc., **79**, 859 (1957).
24. Б. Н. Кулакова, И. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **29**, 3957 (1959).
25. M. Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Akademie Verlag, Berlin, 1956.
26. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосиликоксанов, ГЭИ, Москва, 1959.
27. W. E. Bill, J. A. Seaton, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2516 (1958).
28. Б. Б. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 321.
29. H. I. Schlesinger, L. Horvitz, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1078 (1939).
30. E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **256**, 177 (1948).
31. A. B. Burg, C. L. Randolph, J. Am. Chem. Soc., **73**, 953 (1951).
32. E. Wiberg, K. Schuster, Ztschr. anorg. allg. Chem., **233**, 89 (1933).
33. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1482.
34. G. W. Campbell, J. L. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3800 (1959).
35. L. M. Trefonas, W. N. Lipscomb, Там же, **81**, 4435 (1959).
36. T. C. Bissot, R. W. Paag, Там же, **77**, 3481 (1955).
37. A. B. Burg, R. I. Wagner, Там же, **75**, 3872 (1953).
38. A. B. Burg, R. I. Wagner, Там же, **76**, 3307 (1954).
39. W. C. Hamilton, Acta Cryst., **8**, 199 (1955).
40. R. E. Florin, L. A. Wall, F. L. Mohler, E. Quinn, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3344 (1954).
41. A. B. Burg, G. Brendel, Там же, **80**, 3198 (1958).
42. A. B. Burg, P. J. Slota, Ам. пат. 287727; C. A., **53**, 16062 g (1959).
43. A. B. Burg, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **76**, 386 (1954).
44. H. Ulich, W. Nespiat, Ztschr. phys. Chem., A **165**, 294 (1933).
45. R. C. Mehrotra, J. Ind. Chem. Soc., **30**, 585 (1953); **31**, 85 (1954).
46. D. C. Bradley, Nature, **182**, 1211 (1958).
47. D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1958**, 126.
48. D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, Там же, **1958**, 4153.
49. K. J. Palmer, N. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1852 (1938).
50. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, Е. С. Засорин, Кристаллография, **4**, 186 (1959).
51. P. A. Renes, C. H. Mac Gilavry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **64**, 275 (1945).
52. L. O. Brockway, N. R. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3287 (1941).
53. H. H. Jafé, Ztschr. Elektrochem., **59**, 823 (1955).
54. E. Wiberg, K. Mödrinzer, R. Lacal, Rev. Acad. Sci. Zaragoza, **9**, 91 (1954); C. A., **52**, 3584 (1958).
55. F. G. A. Stone, Chem. News, **58**, 101 (1958).
56. N. Davidson, H. C. Brown, J. Am. Chem., **64**, 316 (1942).
57. E. Wiberg, A. May, Naturforsch., **10b**, 229 (1955).
58. E. Wiberg, W. Gosele, Там же, **10b**, 237 (1955).

59. E. Wiberg, H. Nöth, Там же, **10b**, 237 ((1955).
 60. П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский, Кристаллография, **4**, 194 (1959).
 61. D.P. Stevenson, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2514 (1942).
 62. H. Brode, Ann. d. Physik, **37**, 344 (1940).
 63. M.F. Kénney, A.W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4839 (1954).
 64. G.S. Smith, J.L. Hoard, Там же, **81**, 3907 (1959).
 65. G.E. Coates, R.G. Hayter, J. Chem. Soc., **1953**, 2519.
 66. G.E. Coates, F. Glocking, N.D. Huch, Там же, **1952**, 4512.
 67. L. Brewer, N.L. Loegren, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3038 (1950).
 68. H.M. Rosenstock, J.R. Sites, J.R. Walton, R. Baldoek, J. Chem. Phys., **23**, 2442 (1955).
 69. Chi Hsiang-Wong, V. Schomaker, J. Phys. Chem., **61**, 358 (1957).
 70. Л. Н. Горохов, Ю. С. Ходеев, П. А. Акишин, Ж. неорг. хим., **3**, 2597 (1958).
 71. P. A. Akischin, N. G. Rambidi, Ztschr. phys. Chem., **213**, 111 (1960).
 72. R.E. Phillips, H. M. Powell, Proc. Roy. Soc., **173**, 147 (1939).
 73. A. Burawoy, C.S. Gibson, S. Holt, J. Chem. Soc., **1935**, 1024.
 74. C.S. Gibson, P. Geant, J. Chem. Soc., **1949**, 1838.
 75. C.S. Gibson, Там же, **1951**, 633.
 76. A. Burawoy, C.S. Gibson, Там же, **1935**, 217.
 77. S. Gibson, J.L. Simonsen, Там же, **1930**, 2531.
 78. A. Burawoy, C.S. Gibson, Там же, **1934**, 860.
 79. A. Burawoy, C.S. Gibson, G.S. Hampson, H. M. Powell, Там же, **1937**, 1690.
 80. A.F. Wells, Proc. Roy. Soc., **167**, 169 (1938).
 81. F. Mann, A.F. Wells, J. Chem. Soc., **1938**, 702.
 82. C.M. Harriss, S.E. Livingstone, N.C. Stephenson, Там же, **1958**, 3697.
 83. J. Chatt, L.A. Duncanson, Nature, **181**, 43 (1958).
 84. J. Chatt, L. Hart, J. Chem. Soc., **1953**, 269.
 85. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, ГХИ, М., 1951.
 86. F. Hein, Chemische Koordinationslehre, Akad. Verlag, Leipzig, 1957.
 87. J.C. Bailar, D.H. Busch, The Chemistry of Coordination Compounds, Reinhold Publ. Co., New York, 1956.
 88. G.W.A. Fowles, J. Chem. Soc., **1957**, 2078.
 89. G.W.A. Fowles, Там же, **1957**, 1974.
 90. D.C. Bradley, R.K. Multani, W. Wardlaw, Там же, **1958**, 4647.
 91. В.С. Яковлева. Б.П. Троицкий, Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, **140**, 79 (1957).
 92. F.G. Мапп, J. Chem. Soc., **1936**, 873.
 93. H. Reihlen, E. Flohr, Ber., **67**, 2010 (1934).
 94. D.K. Drew, H.J. Tress, J. Chem. Soc., **1935**, 1244.
 95. N. Davidson, H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **64**, 316 (1942).
 96. R.A. Robinson, D.A. Peack, J. Phys. Chem., **39**, 1125 (1935).
 97. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, J.D. Swanwick, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1953**, 2025.
 98. D.C. Bradley, W. Wardlaw, A. Whitley, Там же, **1956**, 1139.
 99. D.C. Bradley, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw, Там же, **1956**, 2260.
 100. D.C. Bradley, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw, Там же, **1956**, 3469.
 101. D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, W. Wardlaw, Там же, **1956**, 4439.
 102. D.C. Bradley, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw, Там же, **1957**, 2600.
 103. D.C. Bradley, W. Wardlaw, A. Whitley, Там же, **1956**, 5.
 104. D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, W. Wardlaw, Там же, **1956**, 2381.
 105. N.V. Sidgwich, L.E. Sutton, Там же, **1930**, 1461.
 106. D.C. Bradley, Там же, **1958**, 4780.
 107. P. Sarju, K.K. Prasad, J. Ind. Chem. Soc., **35**, 890 (1958).
 108. C.N. Cauglan, H.S. Smith, W. Katz, W. Hodgson, R.W. Crowe, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5652 (1951).
 109. D.C. Bradley, W. Wardlaw, A. Whitley, J. Chem. Soc., **1955**, 726.
 110. D.C. Bradley, M.M. Faktor, Nature, **184**, 55 (1959).
 111. D.C. Bradley, C.C. Prevedoros, J.D. Swanwick, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1958**, 1010.
 112. D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw, A. Whitley, Там же, **1958**, 99.
 113. W. Wardlaw, Там же, **1955**, 3569.
 114. D.C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, Там же, **1955**, 3977.
 115. D.C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, Там же, **1957**, 469.
 116. W.G. Bartley, W. Wardlaw, Там же, **1958**, 421.
 117. R.C. Wilhoit, J. Phys. Chem., **61**, 114 (1957).
 118. D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, A.K. Chatterjee, J. Inorg. & Nucl. Chem., **4**, 279 (1957).
 119. D.C. Bradley, Chem. & Ind., **1958**, 1332.
 120. D.C. Bradley, J. Chem. Soc., **1958**, 3656.

121. З. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. ОХН, **1960**, 63.
122. C. D. West, Ztschr. Krist., **90**, 555 (1935).
123. M. Brakken, Kgl. Norske Vidensk. Forh., **11**, 169 (1930).
124. I. Lindquist, Acta Cryst., **10**, 29 (1958).
125. Г. С. Жданов, Е. А. Шугам, Acta Physicochim. URSS, **20**, 253 (1945).
126. O. Hassel, Ztschr. Krist., **64**, 218 (1926).
127. Е. А. Шугам, Г. С. Жданов, ДАН, **45**, 295 (1944).
128. J. A. A. Ketelaar, Ztschr. Krist., **92**, 30 (1935).
129. D. T. Cromer, J. Phys. Chem., **61**, 1388 (1957).
130. A. Rosenzweig, D. T. Cromer, Acta Cryst., **12**, 709 (1959).
131. П. Ниггли, Стереохимия, ИЛ, Москва, 1949.
132. A. F. Wells, J. Chem. Soc., **1947**, 1662.
133. A. F. Wells, Ztschr. Krist., **100**, 189 (1938).
134. L. Helmholz, J. Am. Chem. Soc., **69**, 886 (1947).
135. A. F. Wells, J. Chem. Soc., **1947**, 1670.
136. S. Brink, A. E. Van Arkel, Acta Cryst., **5**, 506 (1952).
137. S. Brink, C. H. Mac Gillavry, Там же, **2**, 158 (1949).
138. S. Brink, J. Stenfert, H. Krosse, Там же, **5**, 433 (1952).
139. E. Thilo, H. A. Lehmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **258**, 332 (1949).
140. D. Roy, R. Roy, E. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., **36**, 185 (1953).
141. О. Н. Бреусов, Н. М. Багуртова, А. В. Новоселова, Ж. неорг. хим., **4**, 2213 (1959).
142. H. O'Daniel, L. Tscheischwili, Neues Jahrb. Miner. Geol. Monatsh., **48 A**, 56 (1945); C. A., **43**, 5253a, 1949.
143. R. E. Rundle, P. H. Lewis, J. Chem. Phys., **20**, 132 (1952).
144. S. Brink, H. Binnendijk, V. Linde, Acta Cryst., **7**, 176 (1954).
145. E. Bannister, G. Wilkinson, Chem. & Ind., **1960**, 319.
146. H. Gilman, R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., **62**, 280 (1940).
147. J. M. Bijvoet, A. Classen, A. Karsen, Proc. Koninkl. Akad. Amsterdam, **29**, 529 (1926).
148. B. Breher, Naturwiss., **46**, 106 (1959).
149. B. E. Warren, C. Hill, Ztschr. Krist., **89 A**, 481 (1934).
150. E. Brandenberger, Schweiz. min. petr. Mitt., **12**, 243 (1932).
151. R. G. Wyckoff, Crystal Structures, Intersci. Publ., Inc., New York, 1948.
152. А. В. Новоселова, М. Е. Левина, Ю. П. Симанов, А. Г. Жасмин, ЖОХ, **14**, 385 (1944).
153. Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, Усп. химии, **24**, 52 (1955).
154. А. В. Новоселова, Там же, **28**, 33 (1959).
155. B. Breher, Naturwiss., **46**, 554 (1959).
156. A. Seitz, U. Rösler, K. Schubert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **261**, 94 (1950).
157. R. B. Corey, R. W. G. Wyckoff, Ztschr. Krist., **86**, 8 (1933).
158. Г. С. Жданов, ДАН, **31**, 350 (1941).
159. Е. А. Шугам, Г. С. Жданов, Acta Physicochim. URSS, **20**, 247 (1945).
160. W. L. Bragg, Phil. Mag., **39**, 647 (1920).
161. W. H. Zachariasen, Ztschr. phys. Chem., **124**, 277 (1926).
162. W. H. Zachariasen, Там же, **124**, 436 (1926).
163. W. H. Zachariasen, Там же, **40**, 637 (1927).
164. S. Tolksdorf, Там же, **132**, 161 (1928).
165. J. A. Perri, S. La Placa, B. Post, Acta Cryst., **11**, 310 (1958).
166. I. A. Kohn, R. G. Cotter, R. A. Potter, Amer. Mineralogist, **41**, 355 (1956).
167. П. Ормонт, Ж. неорг. хим., **3**, 1281 (1958).
168. Н. А. Горюнова, Изв. АН СССР, Сер. физ., **21**, 120 (1957).
169. W. J. Moore, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1392 (1941).
170. W. Scaturin, Ricerca Sci., **27**, 2163 (1957).
171. C. Brosset, Ztschr. anorg. allg. Chem., **235**, 139 (1937).
172. C. Hofmann, B. Holder, W. Jolly, J. Phys. Chem., **62**, 364 (1958).
173. M. Delépine, C. r., **240**, 2468 (1955).
174. H. B. Jonassen, G. T. Strickland, J. Am. Chem. Soc., **80**, 312 (1958).
175. J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, Proc. Chem. Soc. London, **1959**, 195.
176. C. H. Mac Gillavry, J. M. Bijvoet, Ztschr. Krist., **94**, 231 (1936).
177. Б. К. Вайнштейн, ДАН, **68**, 301 (1949).
178. C. H. Mac Gillavry, J. M. Bijvoet, Ztschr. Krist., **94**, 249 (1936).
179. H. Brasseur, A. E. Rassensfoss, Nature, **143**, 332 (1936).
180. H. Brasseur, A. E. Rassensfoss, Ztschr. Krist., **95**, 474 (1936).
181. W. D. Beaver, L. E. Trevorrow, W. E. Estill, P. C. Yates, T. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4556 (1953).
182. R. Hoppe, Angew. Chem., **69**, 399 (1957).
183. D. Ball, K. Pieth, Ztschr. Elektrochem. Bunsen Gess., **59**, 545 (1955).
184. K. Knoch, J. Chem. Physics, **30**, 991 (1959).
185. E. Thilo, Naturwiss., **26**, 529 (1938).
186. C. Brosset, Ztschr. anorg. allg. Chem., **239**, 301 (1938).

187. Н. Рему, Ф. Нансен, Там же, **283**, 277 (1956).
 188. А. Rabenau, P. Eckerlin, *Acta Cryst.*, **11**, 304 (1958).
 189. G. Wagner, H. Binder, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **297**, 328 (1958).
 190. A. Rabenau, P. Eckerlin, Там же, **303**, 103 (1960).
 191. H. Binder, Там же, **303**, 105 (1960).
 192. W. Rüdorff, J. Kandler, G. Linke, D. Babel, *Angew. Chem.*, **71**, 672 (1959).
 193. R. Hoppe, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **294**, 135 (1958).
 194. G. Bergström, G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 673 (1956).
 195. И. И. Липилина, Уранил и его соединения, Изд. АН СССР, 1959.
 196. N. Wooster, *Ztschr. Krist.*, **74**, 363 (1930).
 197. Е. В. Стrogанов, К. В. Овчинников, Вест. Ленингр. ун-та, **1957**, № 22, 152.
 198. J. A. A. Ketelaar, C. H. MacGillavry, P. A. Renes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **66**, 501 (1947).
 199. N. Wooster, *Ztschr. Krist.*, **83**, 35 (1932).
 200. J. A. A. Ketelaar, *Nature*, **128**, 303 (1931).
 201. J. A. A. Ketelaar, *Ztschr. Krist.*, **85**, 119 (1933).
 202. H. D. Megaw, Там же, **87**, 185 (1934).
 203. E. J. Harmsen, Там же, **100**, 209 (1938).
 204. H. Brasseur, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2886 (1938).
 205. C. H. MacGillavry, H. Nijveld, E. Dierdorp, J. Karsten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**, 193 (1939).
 206. Г. Н. Тищенко, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, **11**, 93 (1955).
 207. K. Meisel, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **207**, 121 (1932).
 208. J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature*, **137**, 577 (1936).
 209. H. Rigamonti, *Gazz. Chim. Ital.*, **67**, 137 (1937).
 210. H. Rigamonti, Там же, **67**, 146 (1937).
 211. R. Rigamonti, Там же, **68**, 809 (1938).
 212. H. B. Weiser, W. O. Milligan, J. B. Bates, *J. Phys. Chem.*, **42**, 9451 (1938).
 213. A. K. Van Bever, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **57**, 1259 (1938).
 214. H. E. Forsberg, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 676 (1957).
 215. S. Náráy-Szabó, *Naturwiss.*, **31**, 202 (1943).
 216. V. M. Goldschmidt, *Ber.*, **60**, 1285 (1927).
 217. A. E. van Arkel, *Molecules and crystals in inorganic chemistry*, Butterworth Sci. Publ., London, 1949.
 218. R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **70**, 401 (1958).
 219. A. Hoffmann, *Ztschr. phys. Chem.*, **28** B, 65 (1935).
 220. A. Hoffmann, *Naturwiss.*, **22**, 206 (1934).
 221. M. Gasperin, *Acta cryst.*, **11**, 739 (1958).
 222. A. E. van Arkel, *Physica*, **5**, 162 (1925).
 223. G. Natta, *Atti Accad. Naz. Lincei*, **5**, 1003 (1927).
 224. A. Ferrari, A. Bagoni, Там же, **6**, 418 (1927).
 225. G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, **58**, 472 (1928).
 226. A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1669.
 227. G. Bergerhoff, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **299**, 328 (1959).
 228. Э. Г. Пинскер, Л. И. Татаринова, В. А. Новикова, *Acta Physico-chimica URSS*, **18**, 378 (1943).
 229. З. Г. Пинскер, Л. И. Татаринова, В. А. Новикова, *ЖФХ*, **18**, 419 (1944).
 230. З. Г. Пинскер, Л. И. Татаринова, В. А. Новикова, *ЖФХ*, **20**, 1401 (1946).
 231. З. Г. Пинскер, *ЖФХ*, **16**, 1 (1942).
 232. З. Г. Пинскер, *Усп. химии*, **12**, 396 (1943).
 233. К. Н. Lieser, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **295**, 106 (1958).
 234. Л. А. Смирнов, А. К. Брегер, Г. С. Жданов, *Acta Physico-chim. URSS*, **15**, 225 (1941).
 235. G. Hagg, R. Kiesling, E. Linden, *Arkiv Kemi Min. Geol.*, **B16**, 4 (1942).
 236. G. Hägg, E. Hermansson, Там же, **B17**, 1 (1943).
 237. R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2231 (1922).
 238. O. Hassel, *Ztschr. Phys. Chem.*, **22B**, 333 (1933).
 239. P. Hartmann, *Acta Cryst.*, **11**, 365 (1958).
 240. З. Г. Пинскер, *Усп. химии*, **20**, 104 (1951).
 241. З. Г. Пинскер, *ЖФХ*, **15**, 559 (1941).
 242. Г. С. Жданов, А. Х. Брегер, С. Смирнова, *Acta Physico-chim. URSS*, **15**, 255 (1941).
 243. З. Г. Пинскер, Л. И. Татаринова, *ЖФХ*, **15**, 1006 (1941).
 244. H. Agfeld, *Arkiv. Mat. Astr. Fiz.*, **B23**, 2 (1932).
 245. J. M. Bijvoet, W. Nieuwenkamp, *Ztschr. Krist.*, **86**, 466 (1933).
 246. З. Г. Пинскер, Е. Л. Лапидус, *ЖФХ*, **21**, 777 (1947).
 247. H. Blum, *Ztschr. phys. Chem.*, **22B**, 298 (1933).
 248. A. Ferrari, F. Giorgi, *Atti R. Acad. Lincei*, **9**, 1134 (1929).
 249. A. Ferrari, F. Giorgi, Там же, **10**, 522 (1929).
 250. G. Brunii, A. Ferrari, *Ztschr. phys. Chem.*, **130**, 488 (1927).
 251. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **15**, 709 (1929).
 252. J. A. Ketelaar, *Ztschr. Krist.*, **88**, 26 (1934).

253. J. Villadsen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 2146 (1959).
 254. P. Ehrlich, H. J. Seifert, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **301**, 282 (1959).
 255. A. J. Verweij, J. M. Bijvoet, *Ztschr. Krist.*, **77**, 122 (1931).
 256. A. E. Van Arkel, *Physica*, **4**, 286 (1924).
 257. J. A. A. Ketelaar, E. W. Gorter, *Ztschr. Krist.*, **101**, 367 (1939).
 258. G. Natta, *Gazz. Chim. Ital.*, **58**, 344 (1928).
 259. G. Natta, *Atti R. Acad. Lincei*, **2**, 495 (1925).
 260. W. Feitknecht, *Ztschr. Krist.*, **84**, 173 (1932).
 261. W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 314 (1930).
 262. W. Feitknecht, *Там же*, **32**, 2294 (1949).
 263. G. F. Hüttig, A. Peter, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **189**, 183 (1930).
 264. W. Feitknecht, W. Bedert, *Helv. Chim. Acta*, **24**, 676 (1941).
 265. W. Feitknecht, W. Lotmar, *Там же*, **18**, 1369 (1935).
 266. W. Feitknecht, W. Lotmar, *Ztschr. Krist.*, **91**, 136 (1935).
 267. W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 467 (1936).
 268. W. Feitknecht, A. Collet, *Там же*, **19**, 831 (1936).
 269. W. Feitknecht, G. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1242 (1936).
 270. W. Feitknecht, *Там же*, **20**, 177 (1937).
 271. W. Feitknecht, *Там же*, **16**, 427 (1933).
 272. H. E. Forsberg, W. Nowacki, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1049 (1959).
 273. H. Krebs, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **278**, 82 (1955).
 274. J. L. Hoard, J. D. Grenko, *Ztschr. Krist.*, **87**, 110 (1934).
 275. P. P. Reichertz, W. J. Yost, *J. Chem. Phys.*, **14**, 495 (1946).
 276. W. Hoppe, *Ztschr. Krist.*, **104**, 11 (1942).
 277. J. Rouxel, *C. r.*, **248**, 810 (1959).
 278. A. Magneli, *Acta chem. Scand.*, **11**, 28 (1957).
 279. R. M. Douglas, *Acta Cryst.*, **10**, 423 (1957).
 280. K. A. Wilhelmi, *Naturwiss.*, **44**, 580 (1957).
 281. J. H. Rayner, H. W. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
 282. S. Asbrink, S. Friberg, A. Magneli, G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 603 (1959).
 283. L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 159.
 284. D. Bandyopadhyay, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 793 (1957).
 285. H. C. Longuet-Higgins, *Quart. Revs.*, **11**, 121 (1957).
 286. R. G. Gillespie, R. S. Nyholm, *Там же*, **11**, 339 (1957).
 287. Б. В. Некрасов, *ЖОХ*, **10**, 1021 (1940).
 288. Б. В. Некрасов, *ЖОХ*, **10**, 1056 (1940).
 289. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Acta Physico-chim. URSS*, **14**, 547 (1941).
 290. H. C. Longuet-Higgins, R. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 250.
 291. W. Dilthey, *Angew. Chem.*, **34**, 596 (1921).
 292. C. A. Coulson, *Valence*, Clarendon Press, Oxford, 1953.
 293. W. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **22**, 989 (1954).
 294. W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3539 (1951).
 295. K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, *Там же*, **73**, 3538 (1951).
 296. L. R. Lavine, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **22**, 614 (1954).
 297. C. E. Nordmann, W. H. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1856 (1953).
 298. M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, *Там же*, **75**, 4115 (1953).
 299. F. L. Hirschfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, L. L. Lipert Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **28**, 5661 (1958).
 300. J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 881 (1948).
 301. K. Eriks, W. N. Lipscomb, R. Schaffer, *J. Chem. Phys.*, **22**, 754 (1954).
 302. R. E. Dickerson, E. Wheatley, J. Howell, W. H. Lipscomb, R. Schaeffer, *Там же*, **25**, 606 (1956).
 303. W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **10**, 777 (1957).
 304. W. N. Lipscomb, *J. Phys. Chem.*, **62**, 381 (1958).
 305. W. N. Lipscomb, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 1 (1959).
 306. G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5809 (1952).
 307. M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **21**, 172 (1953).
 308. M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **6**, 547 (1953).
 309. A. W. Laubengayer, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 477 (1941).
 310. K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, *Там же*, **68**, 2204 (1946).
 311. A. I. Snow, R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, **4**, 348 (1951).
 312. E. Wiberg, O. Strecher, *Ber.*, **75**, 2003 (1943).
 313. E. Wiberg, H. Graf, R. Usov, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **272**, 221 (1953).
 314. E. Wiberg, H. Graf, R. Usov, *Angew. Chem.*, **65**, 17 (1953).
 315. E. Wiberg, M. Schmidt, *Naturforsch.*, **7b**, 577 (1952).
 316. E. Wiberg, M. Schmidt, *Там же*, **6b**, 172 (1951).
 317. T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 835 (1953).
 318. E. G. Hofmann, Lieb. Ann., **629**, 104 (1960).
 319. R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4143 (1958).
 320. R. E. Rundle, *Там же*, **69**, 1327 (1947).

321. R. E. Rundle, J. H. Sturdivant, Там же, **69**, 1561 (1947).
322. G. E. Coates, Organo-metallic Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1955.
323. G. E. Coates, N. D. Huck, J. Chem. Soc., **1952**, 4496.
324. R. W. Paary, L. J. Edwards, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3554 (1959).
325. A. B. Burg, Angew. Chem., **72**, 183 (1960).
326. G. E. Coates, F. Gocking, N. D. Huck, J. Chem. Soc., **1952**, 4512.
327. G. E. Coates, N. D. Huck, Там же, **1952**, 4501.
328. H. Nöth, Angew. Chem., **72**, 40 (1960).
329. D. Blake, G. Calvin, G. E. Coates, Proc. Chem. Soc., **1959**, 396.
330. H. Smith, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5075 (1958).
331. A. E. Martell, M. Calvin, Die Chemie der Metallchelatverbindungen, Verlag Chemie, GMBH Weinheim/Bergstr., 1958.
332. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, **29**, 277 (1960).
333. J. R. Elliot, Thesis, Univ. Illinois, 1943.
334. S. Tanatag, E. Kurowski, J. Russ. Phys. Chem. Soc., **39**, 936 (1908).
335. J. Meyer, E. Mantel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **123**, 43 (1922).
336. C. S. Marvel, M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 619 (1958).
337. Osamu Asai, M. Kishita, M. Kubo, Naturwiss., **46**, 12 (1959).
338. Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 741 (1959).
339. Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, Там же, **32**, 1216 (1959).
340. Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuki, Y. Saito, Там же, **32**, 1221 (1959).
341. J. Wilkins, E. Wittbecker, Ам. пат. 2659711 (17, Nov. 1953), С. А., **48**, 11110 (1954).
342. S. Dent, J. Chem. Soc., **1934**, 1027.
343. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомол. соед., **1**, 1764 (1959).
344. Н. А. Глухов, VIII Менделеевский съезд по общ. и прикл. хим., 1959.
345. T. R. Patterson, E. J. Pavlik, R. L. Frank, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4213 (1959).
346. A. L. Underwood, T. Y. Toribara, W. F. Neiman, Там же, **72**, 5597 (1950).
347. S. Kanda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 192 (1957).
348. K. A. Jensen, Ztschr. anorg. allg. Chem., **252**, 227 (1944).
349. J. R. Barcelo, Spectrochimica Acta, **10**, 245 (1958).
350. D. Bailes, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1892 (1947).
351. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомол. соед., **2**, 492 (1960).
352. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинец, Там же, **2**, 498 (1960).
353. K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
354. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Высокомол. соед. **2**, 526 (1960).
355. S. M. Atlas, M. F. Mark, Angew. Chem., **72**, 249 (1960).
356. М. М. Котон, Хим. и технол. полимеров, **1960**, № 7—8, 54.
357. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомол. соед., **1**, 1643 (1959).
358. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН ССР, ОХН, **1959**, 2261.
359. L. Sacconi, Gazz. Chim. Ital., **83**, 894 (1953).
360. R. L. Griffith, J. Chem. Phys., **11**, 499 (1943).
361. S. Caric, Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., **82**, 50 (1959).
362. A. C. D. Rivet, J. Chem. Soc., **1926**, 1063.
363. E. A. Gode, A. C. D. Rivet, Там же, **1928**, 950.
364. R. Nast, H. Rückermann, Ber., **93**, 584 (1960).
365. G. Bähr, K. H. Thiel, Ber., **90**, 1578 (1957).
366. J. Weiss, D. Neubaum, Naturforsch., **13b**, 459 (1958).
367. W. Lütringhauss, W. Kullik, Angew. Chem., **70**, 438 (1958).
368. K. Schlägl, H. Seiler, Monatsh. Chem., **91**, 78 (1960).
369. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, ДАН, **132**, 360 (1960).
370. E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 3097.
371. R. E. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., **24**, 19 (1957).
372. L. Pokras, J. Chem. Educ., **33**, 152 (1956).
373. L. Pokras, Там же, **33**, 223 (1956).
374. H. Basset, Quart. Revs., **1**, 246 (1947).
375. E. Stiasny, Collegium, **682**, 86 (1927).
376. E. Stiasny, Gerbereichemie, Verlag Th. Steinkopf, Dresden, 1931.
377. A. W. Thomas, T. H. Whitehead, J. Phys. Chem., **35**, 27 (1931).
378. A. W. Thomas, A. P. Tai, J. Am. Chem. Soc., **54**, 841 (1932).
379. S. P. Marion, A. W. Thomas, J. Colloid. Sci., **1**, 221 (1946).
380. A. W. Thomas, Colloid Chemistry, Mc Graw Hill Book Co., N. Y., 1934.
381. G. Jander, K. F. Jahr, Kolloid Beih., **43**, 323 (1936).
382. G. Jander, K. F. Jahr, Там же, **41**, 1 (1934); **43**, 295 (1936).

383. G. Jander, W. Scheele, Ztschr. anorg. allg. Chem., **206**, 241 (1932).
 384. G. Jander, A. Winkel, Там же, **200**, 257 (1931).
 385. H. T. Hall, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **72**, 782 (1950).
 386. K. A. Kraus, J. S. Johnson, Там же, **75**, 5769 (1933).
 387. L. G. Sillén, Quart. Revs., **13**, 146 (1959).
 388. R. Schaal, J. Faucherre, Bull. Soc. Chim. France, **1947**, 927.
 389. J. Faucherre, Там же, **1953**, 1117.
 390. J. Faucherre, Там же, **1954**, 253.
 391. R. Schaal, J. Faucherre, Там же, **47**, 1128 (1930).
 392. P. Souchay, Там же, **1948**, 143.
 393. M. Téssére, P. Souchay, Там же, **1951**, 945.
 394. L. G. Sillén, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 705 (1956).
 395. L. G. Sillén, Acta Chem. Scand., **8**, 299 (1954).
 396. L. G. Sillén, Там же, **8**, 318 (1954).
 397. B. Heström, Там же, **9**, 613 (1955).
 398. S. Hietanen, L. G. Sillén, Там же, **8**, 1607 (1954).
 399. W. Forsling, S. Hietanen, L. G. Sillén, Там же, **6**, 901 (1952).
 400. Hietanen, L. G. Sillén, Там же, **6**, 747 (1952).
 401. B. O. A. Hedström, Arkiv Kemi, **5**, 457 (1952).
 402. G. Biedermann, Там же, **5**, 441 (1952).
 403. G. Biedermann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 716 (1956).
 404. Y. Marcus, Acta Chem. Scand., **11**, 690 (1957).
 405. P. J. Antikainen, D. Dyrsen, Там же, **14**, 86 (1960).
 406. P. J. Antikainen, S. Hietanen, L. G. Sillén, Там же, **14**, 95 (1960).
 407. H. Kakihana, L. Sillén, Там же, **10**, 985 (1956).
 408. G. Biedermann, Arkiv Kemi, **9**, 175 (1956).
 409. R. S. Tobias, Acta Chem. Scand., **12**, 198 (1958).
 410. B. O. A. Hedström, Arkiv Kemi, **5**, 1 (1952).
 411. A. Olin, Acta Chem. Scand., **11**, 1445 (1957).
 412. A. Olin, Там же, **13**, 1791 (1959).
 413. C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillén, Там же, **8**, 1917 (1954).
 414. S. Ahrlund, S. Hietanen, L. G. Sillén, **8**, 1907 (1954).
 415. G. Biedermann, Arkiv Kemi, **9**, 277 (1955).
 416. G. Biedermann, M. Kilpatrick, L. Pokras, G. Sillén, Acta Chem. Scand., **10**, 1327 (1956).
 417. S. Hietanen, Там же, **8**, 1626 (1954).
 418. S. Hietanen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 711 (1956).
 419. S. Hietanen, Acta Chem. Scand., **10**, 1531 (1956).
 420. F. Granér, L. G. Sillén, Там же, **1**, 631 (1947).
 421. A. Olin, Там же, **14**, 126 (1960).
 422. G. Lundgren, L. G. Sillén, Arkiv Kemi, **1**, 277 (1949).
 423. A. B. Славбо, ЖХХ, **22**, 361 (1952).
 424. A. B. Славбо, ЖХХ, **22**, 368 (1952).
 425. A. B. Славбо, ЖХХ, **22**, 374 (1952).
 426. M. Prytz, Ztschr. anorg. allg. Chem., **180**, 355 (1929).
 427. R. A. Gilbert, A. B. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5501 (1956).
 428. P. Souchay, D. Peschanski, Bull. Chim. France, **1948**, 439.
 429. R. W. Holmberg, K. A. Kraus, J. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5506 (1956).
 430. R. S. Tobias, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1070 (1960).
 431. K. Pedersen, Kgl. Danske Vidensk., **22**, 10 (1945).
 432. J. Faucherre, Bull. Soc. Chim. France, **1954**, 128.
 433. H. W. Kohlschütter, P. Hantelman, Ztschr. anorg. allg. Chem., **248**, 319 (1941).
 434. H. E. Forsberg, Acha Chem. Scand., **10**, 1287 (1956).
 435. J. Lefebvre, J. Chim. physique Physico-chim. biol., **55**, 227 (1958).
 436. S. Hietanen, L. G. Sillén, Acta Chem. Scand., **13**, 533 (1959).
 437. A. Dobry, S. Guinard, A. Mathieu-Sicard, J. Chim. phys. Phys. chim. biol., **50**, 501 (1953).
 438. A. Dobry-Duclaux, Angew. Chem., **65**, 350 (1953).
 439. M. Bobtelski, H. Ben Bassat, Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 233.
 440. R. F. Bogucki, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4171 (1958).
 441. G. Lundgren, Arkiv Kemi, **5**, 349 (1953).
 442. G. Lundgren, Там же, **4**, 421 (1952).
 443. S. Samson, L. G. Sillén, Arkiv Kemi, Mineral., Geol., **25A**, 21 (1947).
 444. W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **1**, 281 (1948).
 445. S. Hietanen, L. G. Sillén, Acta Chem. Scand., **13**, 1828 (1960).
 446. C. F. Richard, R. L. Gustafson, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1033 (1959).
 447. K. Okabe, Bull. Electrotechn. Lab. Japan, **19**, 59 (1955).
 448. M. S. Sherrill, K. B. King, R. C. Spooner, J. Am. Chem. Soc., **65**, 170 (1943).
 449. G. Lundgren, Arkiv Kemi, **6**, 59 (1953); **10**, 183 (1956).
 450. R. E. Reeves, F. A. Blouin, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5233 (1944).

451. R. E. Reeves, H. B. Jonassen, Там же, **76**, 5334 (1954).
 452. G. Lundgren, Arkiv Kemi, **10**, 397 (1957).
 453. A. J. Zielen, R. E. Konick, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5785 (1956).
 454. G. Lundgren, Arkiv Kemi, **13**, 59 (1958).
 455. A. Gearfield, P. A. Vaughan, Acta Cryst., **9**, 555 (1956).
 456. M. Bobtelsky, A. Ben-Bassat, Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 180.
 457. B. I. Intorre, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 358 (1960).
 458. G. T. Morgan, A. R. Bowen, J. Chem. Soc., **125**, 1252 (1924).
 459. H. Gustavson, J. Colloid. Sci., **1**, 397 (1946).
 460. H. Gustavson, J. Amer. Leather Chem. Assoc., **44**, 388 (1949).
 461. H. Gustavson, Там же, **47**, 151 (1952).
 462. F. O'Flaherty, W. T. Roddy, R. M. Lollar, The Chemistry and Technology of Leather, Vol. 2, Reinhold Publ., N. Y., 1958.
 463. J. A. Laswick, Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., 1959; C. A., **53**, 18714 (1959).
 464. J. A. Laswick, R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3564 (1959).
 465. D. G. Tuck, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 252 (1958).
 466. R. O. Nilsson, Arkiv Kemi, **12**, 337 (1958).
 467. G. Dallinga, I. E. L. Macker, Angew. Chim., **67**, 405 (1955).
 468. W. Feitknecht, Там же, **70**, 413 (1958).
 469. O. Schmitz-Dumont, Untersuchungen in flüssigem Ammoniak, Colonia & Opladen, Westdeutscher, 1955.
 470. O. Schmitz-Dumont, Selecta chimica, **16**, 27 (1957).
 471. O. Schmitz-Dumont, Reaktionen in flüssigem Ammoniak, Forschungsber. Wirtsch. Verkehrs. Min. Nordrhein-Westf., 1958, Nr. 541.
 472. O. Schmitz-Dumont, Ztschr. anorg. allg. Chem., **248**, 175 (1941).
 473. O. Schmitz-Dumont, W. Hilger, Там же, **300**, 175 (1959).
 474. O. Schmitz-Dumont, N. Kron, Там же, **280**, 180 (1955).
 475. O. Schmitz-Dumont, P. Simon, G. Broja, Там же, **258**, 307 (1949).
 476. O. Schmitz-Dumont, G. Broja, Там же, **255**, 299 (1948).
 477. O. Schmitz-Dumont, F. Raabe, Там же, **277**, 297 (1954).
 478. O. Schmitz-Dumont, F. Füchtenbusch, H. Schneiders, Там же, **277**, 315 (1954).
 479. O. Schmitz-Dumont, F. Füchtenbusch, Там же, **284**, 278 (1956).
 480. O. Schmitz-Dumont, H. Schulte, Там же, **282**, 260 (1955).
 481. O. Schmitz-Dumont, H. Schulte, Там же, **282**, 253 (1955).
 482. O. Schmitz-Dumont, R. Fischer, Там же, **285**, 303 (1956).
 483. O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., **70**, 105 (1958).