

541.49 : 541.6

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ *

Р. С. Ньюхольм

Целью настоящей лекции является обзор некоторых недавних экспериментальных достижений в структурной химии последних переходных элементов и сопоставление этих данных с современными представлениями о строении атомов. Хотя за последние несколько лет удалось ответить на значительное число вопросов, множество интригующих проблем все еще ждет своего решения. Основное внимание будет обращено здесь на некоторые из таких проблем, ибо более вероятно, что лекция такого типа будет иметь некоторое значение, если она укажет пути, по которым может вестись исследование, нежели в том случае, если она представит собой простую сводку последних достижений.

Поскольку необходимо ограничить круг рассматриваемых вопросов, мы будем касаться главным образом строения соединений последних элементов переходных периодов, т. е. будет обсуждаться те элементы, которые содержат в осуществляющихся состояниях окисления 5—10 несвязывающих d -электронов. Однако некоторые замечания будут сделаны и по поводу соединений, содержащих менее пяти d -электронов. Это возможно вследствие существенного сходства при родственных электронных конфигурациях (например, d^3 и d^8 , d^4 и d^9).

Вместо обсуждения химии комплексов путем рассмотрения горизонтальных и вертикальных рядов элементов, мы полагаем, что к этому более удобно подойти путем систематизации конфигураций несвязывающих электронов атома металла, поскольку множество структурных аналогий определяется наличием изоэлектронных конфигураций. Настоящий обзор почти целиком касается комплексов с σ -связями; он исключает π -доноры типа этилена, бензола и др., за исключением случаев, когда обобщения, основанные на рассмотрении комплексов с σ -связями, оказываются применимыми и к π -комплексам. Кроме того, здесь не будет обсуждаться строение ионных соединений, которое было рассмотрено в недавно опубликованном обзоре¹.

При обсуждении строения комплексных соединений в широком смысле слова интересуются следующими характеристиками и соотношениями между ними: а) степень окисления, б) координационное число, в) стереохимия атома металла (и, гораздо реже, молекулярная конформация); г) характер связей.

Строение комплексов переходных металлов можно обсуждать, исходя из двух крайних точек зрения, именно используя чисто электростатическую модель (кристаллического поля) или модель ковалентных связей² (валентных связей или молекулярных орбит). В действитель-

* Лекция, прочитанная в Лондонском химическом обществе 8.XII.1960 г. Proc. Chem. Soc., 1961, август, 273. Перевод с англ., Е. М. Шустовича под ред. М. Е. Дяткиной.

ности, эти модели являются скорее дополняющими друг друга, нежели противоречащими, и удовлетворительный компромисс найден в так называемой теории поля лигандов, которая объединяет теорию ковалентной связи с теорией кристаллического поля. Из модели кристаллического поля естественно исходить в тех случаях, когда связи сильно полярны (как, например, в $[\text{FeF}_6]^{3-}$), а из модели валентных связей — когда связи в основном ковалентны (как, например, в $\text{Ni}(\text{CO})_4$). Не ново, но справедливо утверждение, что в то время как образование органического соединения обычно регулируется кинетикой, продукт, образуемый в неорганической реакции, обычно определяется законами термодинамики. Следовательно, наибольший интерес представляет энергетика образования связей. К сожалению, наши сведения о соотношениях между атомными уровнями и энергиями связей очень далеки от желаемого, однако для сравнительных целей ценную информацию могут дать энергии возбуждения. Но даже они часто неизвестны, и нам зачастую придется использовать значения потенциалов ионизации и средства к электрону; мы предпочитаем основываться на этих экспериментальных данных, нежели на производных значениях электроотрицательностей, которые изменяются в зависимости от метода, используемого для их вычисления.

В литературе имеется прекрасная сводка этих величин³. Были объяснены многие расхождения между различными наборами значений электроотрицательностей.

С самого начала возникают два основных вопроса: во-первых, почему переходные элементы отличаются по своему поведению от непереходных элементов? И, во-вторых, почему три переходных периода обнаруживают заметные отличия друг от друга? Обычный ответ на первый вопрос заключается просто в том, что переходные элементы могут иметь незаполненную d -оболочку; но без дальнейшего уточнения это не ответ, а просто перефразировка исходного вопроса. Истинный ответ на оба вопроса требует знания относительного экранирования заполненных (и незаполненных) s -, p - и d -оболочек, и это, вместе со столь же важными и связанными с экранированием атомными радиусами, будет основным объектом нашего рассмотрения. Если связь металла — лиганд преобладающе ковалентна, тогда прочность связывания лиганда должна зависеть главным образом от силы притяжения, действующей на его связывающую пару электронов со стороны атома металла. Чтобы дать относительную оценку этого эффекта, мы будем руководствоваться некоторыми простыми соображениями. Поскольку точные квантовомеханические расчеты комплексов переходных металлов до сих пор отсутствуют, мы должны обратиться вновь к простейшим доступным нам эмпирическим параметрам.

В качестве основы для обсуждения различных конфигураций удобно прежде всего исследовать потенциалы ионизации, средство к электрону и эффекты экранирования для конфигураций d^{10} . Сопоставление этих величин для триады $d^{10}s^1$ (Cu , Ag и Au) и щелочных металлов может служить удобным путем сравнения непереходных и переходных элементов. Каждый из этих атомов имеет в основном состоянии один s -электрон вне заполненной s^2 -, s^2p^6 - или d^{10} -подоболочки. Первые потенциалы ионизации (п. и.) приведены в табл. 1 и на рис. 1⁴.

График подчеркивает различие между непереходными и переходными элементами, а также значительное увеличение п. и. при переходе от меди и серебра к золоту. Чтобы интерпретировать эти данные и применить их к структурной химии, желательно разобраться в вопросе об относительной роли эффективного заряда ядра Z^* , действующего на

ns-электрон, и радиуса атома. Величина эффективного заряда ядра многоэлектронного атома увеличивается по мере того, как электрон приближается к ядру. Например, заряд равен единице на большом расстоянии от иона Cu^+ , но быстро возрастает до $+29$ по мере продвижения внутрь через электронные оболочки. Чтобы получить сравнительную оценку, основанную на экспериментальных данных, для значения Z^* для радиусов порядка наблюдаемых в комплексах, удобно использовать радиус и потенциал ионизации свободного атома. Хотя, как это было обсуждено Слейтером⁵, Z^* все еще изменяется с радиусом даже в области, где последний равен r_{M^0} , однако на таком расстоянии скорость изменения Z^* с радиусом относительно мала.

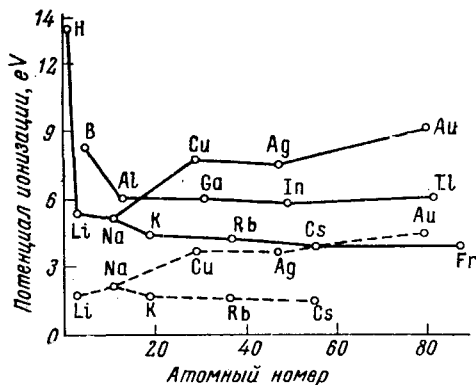


Рис. 1. Потенциалы ионизации (сплошные линии) и энергии *s-p*-возбуждения (пунктирные линии)

в оценке радиуса (r_{M^0}) атома металла в Å. Мы выбрали полинговские² металлические радиусы в кристаллах металлов, где эффективное координационное число равно двенадцати. Это, конечно, произвольное предположение, так как оцененные радиусы, несомненно, меньше, чем иде-

Для водородоподобного атома радиус *n*-й орбиты равен $n^2 h^2 / 4\pi Z m e^2$, и энергия электрона дается выражением $-2\pi^2 Z^2 e^4 m / n^2 h^2$. Таким образом $E_n = Z e^2 / 2r = 7,20 Z / r$, если E выражено в eV, r в Å и Z — в ядерных единицах ($H=1$). Используя это выражение, мы рассчитали относительные значения Z^* для различных атомов с конфигурацией s^1 . Результаты приведены в табл. 1. Разумеется, это, в лучшем случае, приближенная процедура. Основная трудность заключается

ТАБЛИЦА 1

Свойства элементов типа s^1

Элемент	Атомный номер	Радиус иона, Å	Радиус атома ² , Å	Потенциал ионизации, рассчитанный по формуле п. и., $= 7,20 / (r_{M^0})$ eV	Опытный п. и., ³ eV	Z^* рассчит. из опытного п. и.	$Z^* / (r_{M^0})^2$
H	1	—	0,529	13,59	13,59	1,00	3,60
Li	3	0,60	1,55	4,67	5,39	1,16	0,48
Na	11	0,98	1,90	3,80	5,14	1,35	0,374
K	19	1,33	2,35	3,00	4,34	1,41	0,255
Rb	37	1,48	2,48	2,90	4,18	1,44	0,234
Cs	55	1,69	2,67	2,71	3,90	1,44	0,202
Cu	29	0,96	1,28	5,65	7,72	1,37	0,837
Ag	47	1,26	1,44	5,01	7,57	1,51	0,725
Au	79	1,37	1,44	5,01	9,22	1,84	0,855

альные, благодаря частичной ионизации атомов в металлическом кристалле*. Дальнейшее усложнение возникает вследствие того, что степень ионизации изменяется от элемента к элементу. Это, однако, менее

* Влияние ковалентной связи металл — металл в таком приближенном рассмотрении пренебрегается.

существенно и может вызвать скорее недооценку, чем переоценку отличий между значениями Z^* , поскольку степень ионизации будет, как мы предполагаем, уменьшаться по мере увеличения n . Поэтому ошибки в оценках значений r_{M^0} для щелочных металлов, вероятно, больше, чем для триады медь — серебро — золото. Эта ошибка будет увеличивать все значения Z^* , особенно для щелочных металлов. Во всяком случае, трудно точно определить, что представляет собой в действительности радиус s -электрона в этих атомах; по-видимому, это наиболее вероятное расстояние электрона от ядра, т. е. величина, аналогичная радиусу круговой боровской орбиты. Использование этих металлических радиусов оправдывается просто тем, что они — наиболее пригодные экспериментальные данные, подходящие для сравнительных целей; однако было бы неразумно доверять абсолютным значениям или малым отличиям между ними.

Поскольку были предложены различные наборы значений Z^* , которые отличаются от указанных выше по абсолютной величине (хотя и не по относительному ходу), следует отметить отличие между значениями Z^* , удобными с математической точки зрения, и физически реальными значениями. Так, разность энергий последовательных s -орбит в атоме натрия (например, $3s \rightarrow 4s$) может быть представлена простым выражением:

$$E = \frac{1}{(n_1 - d)^2} - \frac{1}{(n_2 - d)^2},$$

в котором n_1 и n_2 — значения последовательных главных квантовых чисел. В этом выражении все отклонение от поведения идеального водородоподобного атома отнесено за счет квантового дефекта d , и значение Z^* принимается формально равным единице. Слейтер⁵, однако, предположил, что эффективное значение Z , позволяющее найти удовлетворительное значение энергии, может быть получено из уравнения $E = Z_{\text{эфф}}^2/n^2$. При $H=1,00$ это ведет к значениям Li 1,26; Na 1,84; K 2,22; Rb 2,77; Cs 3,21; Cu 3,02; Ag 3,73 и Au 4,94. Все они значительно больше, чем величины, которые мы использовали выше. Но в этом случае все отклонение от поведения идеального водородоподобного атома относится за счет $Z_{\text{эфф}}$, а значение n берется формально равным главному квантовому числу. Однако эти величины $Z_{\text{эфф}}$ приводят к слишком большим атомным радиусам (например Cu 2,14; Ag 3,54; Au 3,86 Å — см. табл. 1). Мы полагаем, что как $Z_{\text{эфф}}$, так и $n_{\text{эфф}}$ отличаются от идеальных значений и считаем, что значения $n_{\text{эфф}}$ и $Z_{\text{эфф}}$, основанные на экспериментальных атомных радиусах, более точно передают действительные условия, осуществляющиеся в этих атомах.

К счастью, эти значения Z^* естественно распадаются на три класса: 1) атом лития, где $2s$ -электрон так хорошо экранирован парой $1s^2$, что Z^* не намного больше, чем для атома водорода; 2) остальные щелочные металлы, в которых Z^* составляет примерно 1,4 (в каждом из этих элементов внешний электрон экранирован менее эффективным октетом s^2p^6); 3) переходные элементы. Хотя Z^* для золота очень велико, значения для меди и серебра близки друг к другу и к величинам Z^* для щелочных металлов.

Наблюдаемый порядок n и. для меди и серебра и их отличия от n и. для щелочных металлов обусловлены не только различиями в радиусах; на рис. 2 приведены значения $Z^*/r_{M^0}^2$, являющиеся мерой сил притяжения, действующих на внешний электрон, а также мерой поляризующей силы иона металла на расстоянии r_{M^0} . Ход величины для меди и серебра является обратным по сравнению со значениями Z^* .

Хорошо известно, что уменьшение радиуса приводит к худшему экранированию, и этот эффект для незаполненных d -оболочек иллюстрируется уменьшением радиусов ионов переходных металлов по мере увеличения числа d -электронов. Например, радиус Ti^{2+} (d^2) 0,90 Å, уменьшается до 0,72 Å для Ni^{2+} (d^8)⁶. Наконец, значение Z^* для золота очень велико, частично вследствие неэффективного экранирования оболочки $5d^{10}$ и, кроме того, из-за влияния оболочки $4f^{14}$ (лантанидное сжатие), которое наблюдается уже в конце третьего переходного периода.

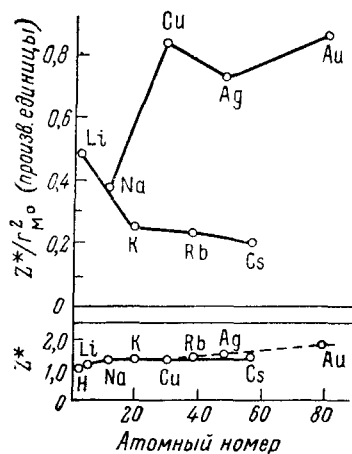


Рис. 2. Значения эффективных ядерных зарядов (Z^*) и величин Z^*/r^2 для различных элементов с конфигурацией s'

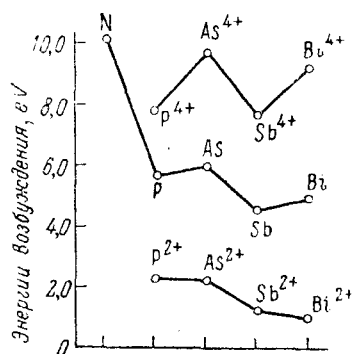


Рис. 3. Энергии возбуждения для элементов V группы. Сверху: $s^1 \rightarrow d^1$. В середине: $p \rightarrow d$ — п. и.з., т. е. $(s^2 \rightarrow s^1) - (s^2 p \rightarrow s^2)$. Внизу: $s^2 p^1 \rightarrow s^2 d^1$.

Интересно отметить, что слабое экранирование заполненной $(n-s)d^{10}$ -оболочки почти полностью нейтрализуется при добавлении ns^2 -оболочки. На это указывают первые потенциалы ионизации для элементов группы IIIB, приведенные на рис. 1; очевидно, что после бора значения почти постоянны и составляют $\sim 6\text{eV}$. Вследствие этого одновалентные галлий, индий и таллий гораздо более сходны по поведению с рубидием, цезием и францием, чем с одновалентными медью, серебром и золотом. Укажем также, что в первых потенциалах ионизации как франция, так и таллия обнаруживается лантанидный эффект, несмотря на то, что электроны экранированы парой s -электронов.

Большие эффективные заряды ядер в переходных периодах также отражаются на поведении элементов, расположенных после меди, серебра и золота. Так, изменение энергии, требующейся для распаривания пары ns^2 и для возбуждения $s \rightarrow p$ или $s \rightarrow d$, вызывает эффекты, которые очевидны вплоть до таких элементов как галогены. Если принять это во внимание, то можно понять многое из неожиданного поведения высших степеней окисления этих непереходных элементов. Например, каждый из элементов — азот, фосфор, сурьма и висмут — образует трихлорид, однако только фосфор и сурьма дают пентахлориды. Невозможность получения пентахлорида азота, очевидно, обусловлена отсутствием $2d$ -орбит, однако в случаях мышьяка и висмута трудности обусловлены большой энергией, требующейся для распаривания s -пары. Это можно продемонстрировать, как показано на рис. 3, путем сравнения

прироста энергии (Δ), требующейся для удаления электрона от двухзарядного положительного иона (s^2p) с энергией, которая требуется для трехзарядного положительного иона (s^2). На рис. 3 приведены также энергии возбуждения перехода $s^2p^1 \rightarrow s^2d^1$ для двухзарядных положительных ионов и перехода $s^1 \rightarrow d^1$ для четырехзарядных положительных ионов элементов V группы, причем отчетливо видно влияние устранения экранирующего действия пары s^2 для мышьяка и висмута. В качестве дальнейших примеров такого эффекта в случае других групп можно указать на то, что HClO_4 и HJO_4 известны, однако HBrO_4 никогда не была получена; H_2SeO_4 является сильным окислительным агентом, однако H_2SO_4 и H_2TeO_4 не являются таковыми.

Однако при использовании потенциалов ионизации как критерия энергий возбуждения необходима некоторая осторожность, потому что порядок п. и. может изменяться по мере возрастания заряда иона. Однако для ионов с одинаковым зарядом дело обстоит проще. Энергии возбуждения $ns \rightarrow np$ для элементов с конфигурацией s^1 приведены на рис. 1. Явный параллелизм между ними и первыми потенциалами ионизации позволяет использовать последние для суждения об энергиях возбуждения в ковалентных соединениях в тех случаях, когда энергии возбуждения неизвестны.

Хотя наше основное внимание было сосредоточено на потенциалах ионизации и энергиях возбуждения металлов с конфигурациями d^{10} и $d^{10}s^1$, существенно знать также их сродство к электрону. Оно гораздо больше, чем это нормально ожидается для металла. Оценка сродства к электрону нелегка⁷: обычный метод содержит экстраполяцию по потенциалам ионизации для изоэлектронного ряда. К сожалению, такая экстраполяция зависит от разностей между большими числами, причем достоверность некоторых из них вызывает сомнение. Лучшим методом является использование квадратных корней из потенциалов ионизации, но это означает, что исключаются отрицательные значения сродства к электрону. Однако такой путь является простейшим методом в тех случаях, когда можно быть уверенным, что значения сродства к электрону положительны. Этот метод был использован для получения значений в табл. 2, которые, по крайней мере, пригодны для сравнения. Большие значения для элементов с конфигурацией $d^{10}s^1$ могут быть сопоставлены с тем фактом, что они содержат один электрон вне заполненной подоболочки. Большие значения для меди, серебра и золота не кажутся столь необычными, если рассматривать эти металлы как псевдогалогены, как может быть представлен водород. В пользу этой точки зрения говорят также данные по энергии связи для родственных двухатомных молекул в табл. 2. Прочности связей Cu_2 , Ag_2 и Au_2 превышают прочность J_2 , а прочности Cu_2 и Au_2 больше, чем у Br_2 . Молекулы Au_2 , Ag_2 и Cu_2 устойчивы, конечно, только при высоких температурах в газовой фазе, вследствие большой теплоты атомизации металла. Так, ΔH для реакции $\text{Au}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{Au}_{(\text{металл})}$ равно примерно 116 ккал/моль⁸.

Интересно, что в соединениях, содержащих атомы с конфигурацией s^1 , весьма обычна связь металл — металл. Например Hg_2Cl_2 является вторым членом изоэлектронного ряда $d^{10}s^1$. Осуществление связи металл — металл как общее явление, наблюдающееся в соединениях элементов с конфигурациями, включающими на один электрон меньше, чем в спин-спаренных конфигурациях s^2 , d^{10} , d^8 и d^6 , будет рассмотрено при обсуждении комплексов с конфигурацией d^9 .

Потенциалы ионизации и сродство атомов к электрону могут быть использованы также для суждения об относительной легкости, с кото-

ТАБЛИЦА 2

Сродство атомов к электрону и энергии связей двухатомных молекул

Атом (А)	Сродство к электрону, eV	Первый потенциал ионизации ^а	Сумма п.и. + с.э.	Энергия связи молекулы A_2 , eV ^б	Атом (А)	Сродство к электрону, eV	Первый потенциал ионизации	Сумма п.и. + с.э.	Энергия связи молекулы A_2 , eV ^б
Cu	2,0 ^{а,в}	7,72	9,7	2,05	Br	3,45 ¹⁰	11,84	15,3	1,95
Ag	2,2 ^{а,в}	7,57	9,8	1,69	J	3,15 ¹⁰	10,45	13,6	1,55
Au	2,7 ^{а,в}	9,22	11,9	2,26	Zn	0,7 ^а	10,435	11,1	0,26
Li	1,1 ^{а,в,д}	5,39	6,5	1,09	Cd	0,6 ^а	8,99	9,6	0,10
Na	0,6 ^{а,б,д}	5,14	5,7	0,75	Hg	1,0 ^а	9,39	10,4	0,14
H	0,7	13,59	14,3	4,48	Ni ^б	1,2 (0,8) ^г	5,81	7,0	—
F	3,48 ¹⁰	17,42	20,9	1,52	Pd ^б	1,3 (1,0) ^г	8,33	9,6	—
Cl	3,69 ¹⁰	13,01	16,7	2,48	Pt ^б	2,4 (1,6) ^г	8,20	10,6	—

^а Оценено при использовании зависимости атомного номера от п.и.^б Для конфигурации d^{10} .^в Для этих элементов Сыркин и Дяткина⁹ дают следующие оценки: Na 0,3; Li 0,5; Cu 1,0; Ag 1,15; Au 2,4.^г Я благодарен доктору Скиннеру за его ценные советы в связи с оценками сродства к электрону. Он полагает, что благодаря наличию изгиба при экстраполяции от нульвалентного атома к однозарядному отрицательному атому мои оценки для Ni, Pd и Pt, вероятно, завышены на 0,5 eV и предлагает значения, приведенные в скобках. Это, однако, не влияет ни на относительный порядок оцененных величин, ни на тот факт, что эти элементы являются сильными акцепторами электрона, даже если эта поправка будет сделана. Поскольку эта поправка не была сделана для других переходных элементов, я оставил первоначальные цифры без изменений для облегчения сравнений.^д Эдлс¹⁰ оценивает Li 0,82 и Na 0,47. Для этих элементов экстраполяционная поправка меньше, чем значение $\sim 0,5$ eV, продолженное Скиннером для Ni, Pd и Pt.

рой атомы металлов будут образовывать дативные двойные связи с соответствующими лигандами (см. стр. 367).

Степень окисления. Формальная степень окисления атома металла определяется как заряд, остающийся на атоме, когда связанные лиганды удалены с конфигурациями с замкнутой оболочкой, например, аммиак в виде NH_3 и хлор в виде Cl^- . Такое определение сопряжено с трудностями для некоторых атомов или групп, особенно для водорода и окиси азота, так как они могут быть связаны в соединении более чем одним способом. Поэтому для определения степени окисления необходимо иметь представление о строении. Так, если атом H в $\text{PtBrH}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ ¹¹ рассматривать как замещение атома Br в $\text{PtBr}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, то его удаление в виде H^- приводит к степени окисления платины 2+, что соответствует плоской квадратной форме комплекса. Однако, если водород удален в форме H^+ из соединения $\text{HCo}(\text{CO})_4$, то атом кобальта будет иметь степень окисления 1+, в то время, как в соли $\text{Na}^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ она должна быть 1—. Это несоответствие обусловлено тем, что атом водорода в $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ведет себя в основном как протон, расположенный в области высокой электронной плотности. В примерах, подобных этому, протон необходимо удалять в виде H^+ . Наличие типичной ковалентной связи металл—H обычно обнаруживается по интенсивной частоте валентного колебания около 2000 см^{-1} .

Аналогично, окись азота может быть связана различными способами, что отражается на частоте валентного колебания N—O . В карбонилах и нитрозилах металлов 2 группы NO замещают 3 группы CO, или 1 группа NO эквивалентна связи металл—металл+1 группа CO. Так, например, $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, в то время, как $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} \rightarrow \text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$. Если мы удалим NO с конфигурацией ее замкнутой оболочки в виде NO^- , это даст для атомов металла степень окисления 2+ в $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ и 1+ в $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$. Однако это приводит к степени окисления атома железа 4+ в $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$. Поэтому группа NO обычно рассматривается как NO^+ , что дает для железа степень

окисления 2+. В этих соединениях окись азота делит с металлом три своих электрона; она образует π -связь с металлом в дополнение к σ -связи; следовательно, NO^+ отдает пару π -электронов и получает σ -пару от металла. Однако рассматривать атом металла как окисленный или восстановленный группой NO при образовании комплекса — это только удобный способ описания; суть дела заключается в том, что атом металла обычно достигает конфигурации замкнутой оболочки (инертного газа)¹².

Переменная валентность, проявляемая переходными элементами, связана с тем фактом, что энергия, необходимая для последовательного удаления d -электронов, сравнима с энергией, получаемой при образовании дополнительных связей. Конечно, металл не приобретает положительного заряда, соответствующего степени окисления, однако относительную устойчивость различных степеней окисления для вертикального ряда элементов удобно объяснить, сравнивая полные энергии ионизации атомов металлов. Так, увеличение устойчивости высших степеней окисления по мере продвижения вниз по вертикальному ряду связано с неуклонным уменьшением полной энергии ионизации. В качестве примера можно сравнить устойчивость степеней окисления никеля и платины. Известно, что NiCl_2 более устойчив, чем PtCl_2 , однако в то время как K_2PtCl_6 является очень устойчивым соединением, соответствующее производное четырехвалентного никеля неизвестно. Хотя при сравнении следовало бы учитывать такие факторы как теплоты атомизации и энергии решетки, однако для высших степеней окисления, по-видимому, наиболее важен полный потенциал ионизации. Различие между никелем и платиной обусловлено тем обстоятельством, что сумма первых двух потенциалов ионизации для Ni^{2+} (25,78 eV) меньше, чем сумма для Pt^{2+} (27,50 eV), однако для четырехвалентного состояния справедливо обратное соотношение, именно Ni^{4+} (117,0 eV) > Pt^{4+} (97,1 eV).

Координационное число. Предпочтительное координационное число атома металла в комплексном соединении зависит от нескольких факторов, из которых наиболее важными являются: 1) степень окисления металла; 2) природа лиганда; 3) природа атома металла; 4) тип связи (особенно, если имеются двойные связи); 5) стерические эффекты.

Полинг предположил¹³, что в определении координационного числа основную роль играет принцип электронейтральности. При рассмотрении первого из указанных факторов, мы должны ожидать увеличения координационного числа по мере повышения степени окисления; в изоэлектронном ряду Ag^+ , Cd^{2+} и In^{3+} комплексные ионы $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{InCl}_6]^{3-}$ являются предпочтительными видами соединений с Cl^- в качестве лиганда. Далее, мы рассматриваем лиганд; для иона металла M^{n+} следует ожидать, что отрицательный заряд, переходящий на ион металла от лиганда при образовании связи, может быть получен или когда берется большой заряд от небольшого числа легко поляризующихся лигандов, или когда берется малый заряд от каждого из большего числа труднее поляризующихся лигандов. Например, мы находим, что у Zn^{2+} координационное число равно шести по отношению к воде, но только четырем для более легко поляризующихся галогенид-ионов. Используя это приближение, можно полагать, что координационное число может также уменьшаться вследствие стерического взаимодействия между атомами донорных лигандов большого размера, но мы полагаем, что для простых донорных атомов эти эффекты гораздо менее важны, чем это обычно предполагается. Объяснение изменения предпочтительного координационного числа с электроотрицательностью лиганда может быть дано более изящно при использовании теории Крэйга и Магнуссена об орбитальном сжатии¹⁴. Чтобы сравнить координацию Zn^{2+} с $6\text{H}_2\text{O}$

и 6Cl^- с образованием $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{ZnCl}_6]^{4-}$, следует рассмотреть модели, получающиеся при переносе одного электрона от каждого лиганда к иону металла. В обоих случаях это приводит к иону Zn^{4+} с конфигурацией $4s^2 4p^4$. Для образования связей этот ион должен быть возбужден в конфигурацию $4s^4 p^3 4d^2$, и энергия, получающаяся от образования связей, наполовину заполненными $4s^4 p^3 4d^2$ -орбитами с шестью лигандами (т. е. $6\text{H}_2\text{O}^+$ и 6Cl), должна это полностью компенсировать. Однако в действительности $4d$ -орбиты, если только они не

сжаты, слишком размыты, чтобы эффективно перекрываться при разумных длинах связей с образованием сильных связей. Чтобы достигнуть такого перекрывания требуются группы с высокой электроотрицательностью, и предполагается, что ион H_2O^+ должен быть гораздо более эффективным для этой цели, нежели атом Cl ; другими словами, более электроотрицательные группы — благоприятствуют более высоко-

Необходимо упомянуть, что не-

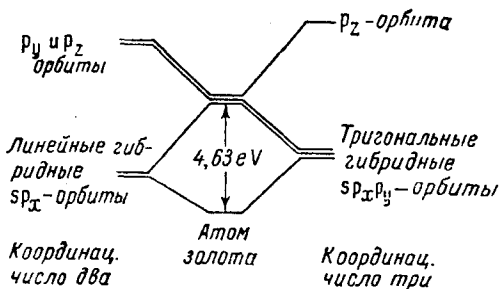


Рис. 4. Схема гибридизации для одновалентного золота

которые легко поляризующиеся группы, такие как ион CN^- , являются исключениями из этого правила. Так, в то время как Cl^- благоприятен для координационного числа четыре в случае Fe^{III} и Fe^{II} , ион CN^- образует комплексы с координационным числом шесть. Однако в этом случае предполагается образование $d_\pi - p_\pi$ связей с использованием d_π электронов атома металла, и повышенное координационное число возникает благодаря удалению избытка отрицательного заряда с атома железа. Мы переходим теперь к третьему из упомянутых выше факторов. Исползованные выше представления о поляризации лиганда подразумевают некоторую степень ковалентности, и чем больше степень ковалентности, тем более существенно, чтобы соответствующие орбиты металла были доступными (по энергии) для образования комплекса. Основным фактором, определяющим легкость, с которой эти орбиты могут быть гибридизованы с образованием эквивалентных связей, является разность их энергий.

Рассмотрим в качестве примера атомы Cu^0 , Ag^0 и Au^0 , для которых расстояния между s - и p -уровнями равны соответственно 3,79; 3,66 и 4,63 eV⁴. Величина этого расстояния позволяет объяснить, почему для данного лиганда образование тетраэдрических гибридных sp^3 -связей для Au^{I} менее вероятно, чем для Cu^{I} и Ag^{I} . Расщепление, изображенное на рис. 4 слева, обуславливает образование линейных комплексов с координационным числом два, а расщепление, изображенное справа — производных с координационным числом три. Несмотря на большее расстояние между s - и p -уровнями, у Au^{I} все еще возможно образование производных с координационным числом четыре, если комплекс дает полидентатная группа, использующая все четыре sp^3 -орбиты. К такому увеличению предпочтительного координационного числа могут приводить группы типа двутретичного арсина.

Альтернативный подход к вопросу о координационном числе два у Au^{I} , Hg^{II} и Tl^{III} в рамках теории кристаллического поля был развит Оргелом^{1, 15}. Предполагается, что поскольку несвязывающая конфигурация $5d^9 6s$ мало удалена от конфигурации $5d^{10}$ (см. табл. 6), образо-

вание линейных комплексов может быть обусловлено тем, что сферическая форма атома металла самопроизвольно искажается вследствие смещения nd_{z^2} - и $(n+1)s$ -орбит. Если два электрона с орбиты d_{z^2} размещаются на орбите $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2} - s)$, то вдоль оси $+z$ и $-z$ будет возни-

кать область с большой электроотрицательностью, что благоприятствует линейной конфигурации с координационным числом два. На рис. 5 приведена разность энергий конфигураций $d^{10} \rightarrow d^9s$; как видно, возбуждение $d^{10} \rightarrow d^9s$ для третьего переходного периода относительно легче, когда имеется большой положительный заряд, т. е. $Tl^{3+} < In^{3+} < Ga^{3+}$ и $Hg^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+}$. Этот порядок не сохраняется при малом заряде. Так, для однозарядных ионов $Au^+ < Cu^+ < Ag^+$ и для нульзарядных ионов последовательность имеет вид $Ni^0 < Pt^0 < Pd^0$, т. е. является обратной по сравнению с приведенной выше. С точки зрения прежних оценок потенциалов ионизации и сродства к электрону, разумно предположить, что заряд на этих ионах металлов гораздо меньше, чем соответствующий формальным состояниям окисления. Если заряд является промежуточным между 0 и +1 (что кажется наиболее вероятным), тогда по этой теории в первом переходном периоде координационное число два должно быть более вероятным, нежели в третьем. Так, можно было бы ожидать, что Ni^0 легко образует комплексы с координационным числом два, однако это не наблюдается. Аналогично, энергия возбуждения $d^{10} \rightarrow d^9s$ для Cu^+ ближе к энергии для Au^+ , чем для Ag^+ , и это должно было сделать Cu^+ более похожим на Au^+ , чем на Ag^+ . Однако структурные исследования соединений этих элементов не подтверждают такого вывода. Из рис. 5 видно, что для ионов с малым положительным зарядом в третьем периоде расстояние $d^{10}s \rightarrow d^{10}p$ все еще велико, и это благоприятствует представлениям об sp -гибридизации. Короче говоря, если остаточный заряд на атоме металла мал, то кажется разумным объяснение координационного числа два, основанное на большом расстоянии между s - и p -уровнями в третьем периоде. Если, однако, положительный заряд на ионе металла существенен, тогда, по-видимому, более удовлетворительна картина кристаллического поля, данная Ортелом и основанная на небольшом расстоянии $d^{10} \rightarrow d^9s$.

Интересно, что указанные выше два приближения, возможно, не столь различны, как это может показаться с первого взгляда, и следующая модель показывает, что они являются взаимодополняющими. Предположим, что образуются две линейные гибридные sp -связи как результат большого расстояния между s - и p -уровнями, обусловленного большим эффективным ядерным зарядом (как в Au^+). При этом две электронные пары размещаются на противоположных сторонах сферического атома с конфигурацией d^{10} , что, в свою очередь, должно вызвать поляризацию оболочки d^{10} , ведущую к своего рода смещению $(n-1)dns$, которое благоприятствует образованию двух линейных связей, как это предсказывается теорией кристаллического поля.

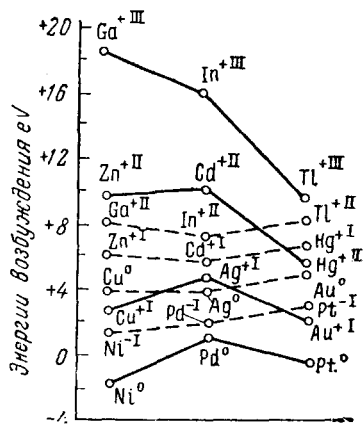


Рис. 5. Энергии возбуждения; сплошные линии $d^{10} \rightarrow d^9s$; пунктирные линии $d^{10}s \rightarrow d^{10}p$

В связи с числом доступных связывающих орбит следует остановиться на вопросе о расширении правила о конфигурации инертного газа с тем, чтобы включить парамагнитные комплексы, рассматривая их как особый случай правила о девяти орбитах — пяти $(n-1)d$, одной ns и трех np . Магнитные свойства и координационное число большого числа комплексов переходных металлов — цианидов, замещенных фосфинов, арсинов и карбониллов могут быть поняты в предположении, что все девять орбит используются или а) связывающими парами, или б) несвязывающим электроном, либо электронной парой. Степень спаривания спинов зависит от относительных энергий спаривания электронов и расщепления в поле лигандов. Более тщательное исследование показывает, что имеются отклонения от этого обобщения, но эти отклонения встречаются почти исключительно в начале и в конце каждого переходного периода. В общем случае, если задана степень окисления атома металла в комплексе, в котором все или большинство лигандов подобны CO (например CN^- , R_3PR_3As , RNC и т. д.), сомнения в координационном числе обычно нет. Например, диамагнетизм цианидного комплекса Re^V убедительно указывает на ион $[Re(CN)_8]^{2-}$ с координационным числом восемь¹⁶. Было высказано предположение¹⁷, что наилучшим объяснением правила конфигурации инертного газа для карбониллов является простейшее, а именно допущение о том, что предпочтительная устойчивая электронная конфигурация атома — это конфигурация ближайшего инертного газа, так как атом в молекуле или комплексном ионе стремится достичь состояния максимальной электрической симметрии. Отклонения от правила конфигурации инертного газа, которые встречаются в начале и в конце переходного периода, могут быть поняты, если вспомнить о том обстоятельстве, что в начале периода расстояние $(n-\tau)a-np$ является значительным, в то время как вблизи конца периода становится энергетически возможным использование nd - и $(n+1)s$ -орбит и эти орбиты (а не орбиты $(n-1)d$, ns и np) более легко гибридизуются с достижением максимальной симметрии.

Как мы увидим, для некоторых конфигураций d^8 , например, в $[Au(diams)_2Cl_2]^+$, где $diams$ — диарсин, можно использовать на две орбиты больше, чем это доступно на основании правила конфигурации инертного газа. Аналогично, во многих комплексах Ni^{II} можно использовать на одну орбиту меньше. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Стереохимия. При данном координационном числе к вопросу о стереохимии можно подойти сначала с точки зрения модели кристаллического поля^{1, 18, 19}. В табл. 3 приведены конфигурации, ожидаемые на основе этой модели для координационных чисел четыре и шесть (спин-орбитальным взаимодействием пренебрегается).

В действительности, нельзя игнорировать отклонения, обусловленные следующими причинами: а) спин-орбитальным взаимодействием, приводящим к смешанным основным состояниям (например, к смешению $d_{z^2}^5 d_{xy}^3$ с $d_{z^2}^6 d_{xy}^2$ для октаэдрического Ni^{II}); б) силами решетки; в) ковалентной σ -связью; г) образованием кратных связей с π -компонентами. Спин-орбитальное взаимодействие приобретает все большее значение по мере продвижения слева направо в данном периоде и по мере возрастания атомного номера в вертикальном ряду. Когда существенную роль играет ковалентная связь, то более удобно приближение, использующее связывающие орбиты. Так, для сильно ионных связей отталкивание между лигандами за счет электронных пар менее существенно, чем влияние поля лигандов. В этом случае можно ожидать конфигураций, более или менее согласующихся с приведенными в табл. 3. Однако по мере того, как степень ковалентности возрастает, отталкивание между

парами связей становится более важным, и в случаях $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ ²⁰ оно достаточно велико, чтобы вызвать такое искажение, при котором форма иона $[\text{CuX}_4]^{2-}$ является промежуточной между квадратом и правильным тетраэдром. Наконец, использование термина «почти

ТАБЛИЦА 3
Стереохимия, предсказываемая на основании примитивной теории кристаллического поля *

Число несвязывающих d -электронов	Число неспаренных электронов	Координационное число четыре	Координационное число шесть
<i>Спин-свободная конфигурация</i>			
0, 10 или 5	0 или 5	Правильный тетраэдр	Правильный октаэдр
9 или 4	1	Плоский квадрат	Тетрагональная бипирамида
8 или 3	2	Искаженный тетраэдр	Правильный октаэдр
7 или 2	3	Правильный тетраэдр	Почти правильный октаэдр
6 или 1	4	Почти правильный тетраэдр	Почти правильный октаэдр
<i>Спин-спаренная конфигурация</i>			
1 или 2	—	—	—
3	1	Почти правильный тетраэдр	—
4	0	Правильный тетраэдр	Почти правильный октаэдр
5	1	Искаженный тетраэдр	Почти правильный октаэдр
6	0	Искаженный тетраэдр	Правильный октаэдр
7	1	Плоский квадрат	Тетрагональная бипирамида
8	0	Плоский квадрат	Тетрагональная бипирамида

* При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием, силами решетки, ковалентными связями и т. д.

правильный» в табл. 3 тривиально, так как эффекты, происходящие от асимметрии несвязывающей d -оболочки, почти наверняка меньше, нежели эффекты, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием и ковалентной связью.

Характер связи. Обсуждение характера связи металл — лиганд уже проводилось в предыдущих разделах. Однако здесь желательно подвести общие итоги и сделать некоторые замечания относительно d_{π} -связи в комплексах металлов. Исходя из представления о том, что различие между «ионными» и «ковалентными» связями является лишь количественным, мы собрали в табл. 4 примеры изменения от так называемой «чисто электростатической» до «ковалентной» связи. Для суждения о ковалентном характере связи в переходном периоде можно использовать нефелоауксетические ряды ²¹.

Для того, чтобы объяснить многие проблемы комплексообразования часто постулируется образование π -связей между металлами и некоторыми лигандами. Однако несомненных экспериментальных доказательств этой гипотезы мало. Мы приходим к выводу, что в то время как в комплексах с незаполненными несвязывающими d -оболочками d_{π} -связи могут играть существенную роль, они гораздо менее характерны для конфигурации d^{10} . Для образования двойной связи за счет перехода d -электронов металла к лиганду должны быть соблюдены следующие условия: а) атом металла должен иметь доступные электроны на соответствующих d -орбитах; следовательно, для несвязывающей конфигурации d^n число возможных двойных связей уменьшается по мере того, как n приближается к нулю (так можно объяснить отсутствие карбониллов непереходных элементов); б) лиганд должен иметь пустые d - (как в R_3P) или p -орбиты, которые могут быть способны (как в CO) получать эти d -электроны; в) размеры орбит металла и лиганда

должны быть такими, чтобы обеспечить эффективное перекрывание. В связи с последним возникают значительные трудности. Несколько лет назад было показано²², что в определенных модельных соединениях некоторое перекрывание возможно, но следует рассмотреть вопрос об

ТАБЛИЦА 4

Преобладающе ковалентная связь	←	Ион металла + лиганд	→	Преобладающе ионная связь
↓ 1	↓ 2	↓ 3	↓ 4	↓ 5
Ковалентный комплекс со всеми эквивалентными σ -связями. Например, $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Шесть связей, образованных гибридными d^2sp^3 -орбитами.	Ковалентный комплекс с неэквивалентными σ -связями. Например, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Три тригональные связи sp^2 и две линейные связи $d_{z^2}p^*$	Смешанные ковалентные и полуионные связи. Например, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Py}$. Две линейные ковалентные связи $\text{Hg}-\text{Cl}$ и четыре более длинные связи с более ионным характером	Полуионные связи. Например, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Связи существенно ионные, однако имеется некоторый ковалентный характер благодаря использованию внешних орбит	Ионный кристалл. Например, Na^+Cl^- . Stereoхимия определяется размерами и отношением числа ионов. Дискретных молекул или комплексных ионов нет.

* Это подразделение упрощено в целях удобства. Частичный s -характер возможен во всех связях а описание в виде sp^2 и dp представляет собой предельную модель.

его относительных величинах для разных степеней окисления, электронных конфигураций и различных металлов. Для удобства мы сосредоточим внимание на карбонилах. Двойная связь в этих комплексах вводится главным образом для того, чтобы объяснить, почему лиганд, который не обнаруживает сродства к обычным акцепторам неподеленных пар (например, H^+ или BF_3), образует устойчивые комплексы с нульвалентными переходными металлами. Если не предположить частичного переноса заряда с металла на лиганд, то можно ожидать появления невероятного большого отрицательного заряда на атоме металла. Экспериментальные доказательства в пользу двоевязности, основанные на данных по длинам связей, неубедительны, частично из-за их скудности, но также из-за того, что трудно знать, какова должна быть длина связи металл—СО, если бы двойной связи не было. Данные по электрическим дипольным моментам могут быть полезны²³, однако наиболее ценными из всех доступных данных являются частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$. Использование частот валентных колебаний основано на предположении, что если окись углерода имеет структуру с тройной связью $\text{C} \equiv \text{O}$, то образование d_π -связи, означающее появление вклада от структуры $\text{M}=\text{C}=\text{O}$, непременно должно уменьшить валентную частоту $\text{C}-\text{O}$. Трудно предсказать влияние изменения металла, потому что при этом изменяются электроотрицательность, размер и, возможно, число доступных d -электронов, однако гораздо легче сравнить другие факторы. Так, в изоэлектронных карбонилах $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (конфигурация d^{10}) отрицательный заряд увеличивается в указанной последовательности и следует ожидать, что образование d_π -связи металлом должно быть облегчено. Во всяком случае, это следует из табл. 5; уменьшение частоты валентного колебания и порядка связи $\text{C}-\text{O}$ предполагает, что порядок связи металл—С увеличивается. Можно ожидать, что присоединение галогена к атому металла должно увеличить его положительный заряд, что делает его худшим d_π -донором; это проявляется в повышении частот валентных

колебаний С—О в соединениях $[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_2]_2$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2]^0$ по сравнению с нульвалентными карбонилами. Наконец, если заместить некоторые карбонильные группы худшими (предположительно) d_π -акцепторами, допуская большую двоесвязность в остающихся связях М—СО, то наблюдается ожидаемое уменьшение частоты валентного колебания С—О (см. диарсиновые комплексы железа и молибдена).

ТАБЛИЦА 5

Влияние различных факторов на частоту валентного колебания С—О в карбонилах металлов

Переменные	Соединение и частота валентного колебания связи С—О (силовая постоянная, 10^5 дин/см)		
Металл	$\text{Cr}(\text{CO})_6^a$ (d^6) 1984, 2021 с.к.р., 2062 с.к.р.; $f_{\text{CO}}=16,4$	$\text{Fe}(\text{CO})_5^a$ (d^8) 2000, 2021, 1984 с.к.р., 2114 с.к.р.; $f_{\text{CO}}=16,1$ и 17,1	$\text{Ni}(\text{CO})_4^a$ (d^{10}) 2046, 2128 с.к.р. $f_{\text{CO}}=17,3$ или 16,8
Замещение СО на более слабые d_π -акцеп- торы	$\text{Mo}(\text{CO})_6^a$ 1984, 2022 с.к.р., 2119 с.к.р. $f_{\text{CO}}=16,6$	$\text{Mo}(\text{diars})(\text{CO})_4^a$ 2026, 1938, 1923, 1914 $f_{\text{CO}}=15,4$ и 15,3	$\text{Mo}(\text{diars})_2(\text{CO})_2^a$ 1887, 1828 $f_{\text{CO}}=13,9$
	$\text{Fe}(\text{CO})_6^b$ 2019, 1998 $f_{\text{CO}}=16,1$ и 17,1	$\text{Fe}(\text{diars})(\text{CO})_3$ 1996, 1916, 1887 $f_{\text{CO}}=14,8$ и 15,2	
Электроотри- цательные присоединен- ные группы	$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2^{27}$ 2152	$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Br}_2]_2^{27}$ 2130	$[\text{Pt}(\text{CO})\text{J}_2]^{027}$ 2112
	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ неустойчив	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2^a$ 2151, 2109, 2099, 2075	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2^a$ 2132, 2086, 2081, 2063
Заряд на комплексном карбониль- ном ионе ²⁸	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 1788	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 1883, 1918 с.к.р.	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ 2046, 2128 с.к.р.
f_{CO} в	CO_2 15,5	CO 19,0	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 15,5

* См. также данные для аналогичных рядов в ²⁴с.к.р. — спектр комбинационного рассеяния.

^a В циклогексане^{25, 26}.

^b В HNCI_2 ^{25, 26}.

Чтобы создать некоторый априорный критерий легкости образования d_π -связей, рассмотрим сначала карбонилы с конфигурацией d^{10} . Для этой цели полезны данные табл. 6. Мы предполагаем, что относительная легкость, с которой несвязывающие d -электроны будут перекрываться с пустыми орбитами лиганда, связана с потенциалом ионизации атома металла в спин-спаренном состоянии (d^{10}) (в действительности может быть предпочтительнее использование энергии возбуждения $d^{10} \rightarrow d^9s$ или $d^{10} \rightarrow d^9p$, но, как видно из табл. 6, ход этих величин примерно параллелен ходу потенциалов ионизации). Эти данные позволяют предположить, что способность к образованию d_π -связей изменяется

в ряду: а) $\text{Ni}^0 \gg \text{Pt} \gg \text{Pd}^0$; б) $\text{Au}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$; в) нульвалентные металлы $>$ двухвалентных $>$ трехвалентных. В действительности, положительный заряд на металле не достигает значений, приведенных в таблице, однако следует ожидать, что он будет увеличиваться, например, в ряду $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ga}^{\text{III}}$. Эти данные могут быть удовлетворительно сопоставлены с тем, что известно относительно устойчивости карбониллов с конфигурацией d^{10} . Отсутствие карбониллов двухвалентных цинка, кадмия и ртути может быть обусловлено трудностью возбуждения d -электронов с образованием π -связи. Одновалентное золото образует твердый карбонилгалогенид AuCOCl , однако соответствующее производное Cu гораздо менее устойчиво. Частота валентного колебания $\text{C}—\text{O}$ 29 в AuCOCl (2152 см^{-1}) во всяком случае показывает, что имеет место

ТАБЛИЦА 6

Энергии возбуждения и ионизации для атомов и ионов с конфигурацией d^{10} (eV)⁴

Атом или ион	Основное состояние	Энергия возбуждения $d^{10} \rightarrow d^9 s^1$	Энергия возбуждения $d^{10} \rightarrow d^9 p^1$	Потенциал ионизации $d^{10} \rightarrow {}^{10}$	Сродство к электрону $d^{10} \rightarrow d^{10} s^1$
Ni^0	$d^8 s^2^*$	-1,80**	1,72	5,83	-1,2
Pd^0	d^{10}	0,81	4,23	8,33	-1,3
Pt^0	$d^9 s^1^*$	-0,76	3,28	8,20	-2,4
Cu^+	d^{10}	2,72	8,25	20,29	-7,72
Ag^+	d^{10}	4,87	9,94	21,48	-7,57
Au^+	d^{10}	1,87	7,83	20,45	-9,22
Zn^{2+}	d^{10}	9,65	17,1	39,7	-17,96
Cd^{2+}	d^{10}	10,0	16,6	44,5	-16,90
Hg^{2+}	d^{10}	5,31	12,8	34,2	-18,75
Ga^{3+}	d^{10}	18,7	27,8	64,2	-30,7
In^{3+}	d^{10}	16,0	23,1	58,0	-28,0
Tl^{3+}	d^{10}	9,31	18,3	50,7	-29,8

* Энергия конфигурации d^{10} превышает энергию основного состояния на 1,80 eV у Ni и 0,76 eV у Pt^0 .

** Отрицательный знак указывает, что энергия при этом процессе выделяется.

небольшая двоевязность. В действительности возможно, что группа CO присоединена к атому золота через кислород. Наконец, мы замечаем, что ни $\text{Pt}(\text{CO})_4$, ни $\text{Pd}(\text{CO})_4$ не были еще получены. Возможно, это может быть обусловлено исключительно высокими теплотами атомизации и энергиями возбуждения в спин-спаренное состояние, однако, как можно было видеть из табл. 7, энергии, требуемые для реакции $\text{M}_{\text{крист.}} \rightarrow \text{M}_{d^{10}\text{газ}}$ равны для никеля, палладия и платины соответственно 6,2; 3,8 и 6,4 eV. Одно это еще не должно было создать трудности в получении $\text{Pd}(\text{CO})_4$. Однако относительная легкость, с которой электрон может быть удален из несвязывающей оболочки d^{10} (табл. 7) явно благоприятствует образованию $\text{Ni}(\text{CO})_4$ по сравнению с $\text{Pd}(\text{CO})_4$ и $\text{Pt}(\text{CO})_4$.

Дальнейшие доказательства в поддержку этой гипотезы появляются при рассмотрении других комплексов d^{10} . Во-первых, можно получить замещенные карбонилы типа $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})_2$ ³³; в этих соединениях ограничена донорная способность атома платины, по-видимому, увеличена, потому что металл становится более отрицательно заряженным в результате донорных связей с двумя лигандами PR_3 , неподелен-

ная пара которых является гораздо лучшим донором, чем неподеленная пара в окиси углерода. Далее, в $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})$ имеется меньше групп CO , конкурирующих за двойную связь, чем в $\text{Pt}(\text{CO})_4$ и, можно ожидать, что это ведет к большей устойчивости связи $\text{Pt}-\text{CO}$.

Наконец, мы можем отметить относительную легкость получения карбонилов с числом несвязывающих электронов менее десяти. Тот факт,

ТАБЛИЦА 7

Энергии возбуждения (eV) и ионизации некоторых переходных элементов (связанные с образованием карбонилов)

Атом металла	Основное состояние и число несвязывающих электронов	п.и. основного состояния ^а	Спин-спаренное состояние M^{*6} и число несвязывающих электронов	Энергия, требуемая для спаривания спинов ^в	п.и. спин-спаренного состояния ^в	Теплота атомизации ^г	Теплота атомизации + энергия спаривания спинов ^д	Теплота реакции $M(\text{CO})_n \rightarrow M^* + n \text{CO}$
Cr	d^5s^1 (6)	6,76 $d^5s^1 \rightarrow d^6$	d^6_e (0)	7,33	4,01 $d^6_e \rightarrow d^5_e$	3,67	11,0	$3,77 \cdot 6 = 21,6$
Fe	d^6s^2 (4)	7,90 $d^6s^2 \rightarrow d^6s$	$d^6_e d^2_\gamma$ (0)	6,62	3,90 $d^6_e d^2_\gamma \rightarrow d^6_e d^1_\gamma$	4,16	10,8	$3,86 \cdot 5 = 19,3$
Ni	d^8s^2 (2)	7,63 $d^8s^2 \rightarrow d^9$	d^{10} (0)	1,82	5,81 $d^{10} \rightarrow d^9$	4,38	6,2	$3,34 \cdot 4 = 13,4$
Pd	d^{10} (0)	8,33 $d^{10} \rightarrow d^9$	d^{10} (0)	0,0	8,33 $d^{10} \rightarrow d^9$	3,84 ^е	3,8	?
Pt	d^9s^1 (2)	8,96 $d^9s^1 \rightarrow d^9$	d^{10} (0)	0,76	8,20 $d^{10} \rightarrow d^9$	5,60 ^е	6,4	?

^а См.¹.

^б M^* означает атом металла в газовой фазе в спин-спаренном состоянии.

^в См.²⁰.

^г См.⁸, а также ²¹.

^д Теплота, требуемая для перехода $M_{\text{крист}} \rightarrow M^*$ (атом в спин-спаренном состоянии).

^е Более поздние значения ²² составляют Pd 3,94; Pt 5,85 eV.

что d_{π^-} и d_{σ} -орбиты находятся теперь в одной и той же квантовой оболочке, позволяет ожидать облегчения образования d_{π} -связей. Энергия, требуемая для перехода атома металла из конфигурации основного состояния в спин-спаренное валентное состояние d^n , была оценена Скиннером и Самнером³⁰. Полученные данные приведены в табл. 7. Скиннер³⁴ указал, что Cr^0 и Fe^0 в их спин-спаренных состояниях d^n имеют примерно такие же потенциалы ионизации, как и щелочные металлы. Таким образом, атомы в этих конфигурациях должны стремиться отдавать свои электроны лигандам. Табл. 7 показывает также, что если учитывать только скрытую теплоту испарения и энергию спаривания спинов, то получение карбонилов хрома и железа должно быть гораздо труднее, чем $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Однако, если важна двойная связь, то ясно, что она будет образовываться гораздо легче у хрома и железа, чем у никеля. Короче говоря, хотя для достижения спин-спаренного состояния в случае хрома и железа требуется большая энергия, однако эти атомы должны быть способны к образованию прочных d_{π} -связей. Это свойство существенно для устойчивости карбонилов.

Коттон, Фишер и Уилкинсон³⁵ оценили значения ΔH для реакций $\frac{1}{n} M(CO)_n (\text{газ}) \rightarrow M^*_{(\text{газ})} + CO$, где $M = Cr, Fe$ или Ni , соответственно $n = 6, 5$ и 4 , а $M^*_{(\text{газ})}$ представляет атом металла в спин-спаренном состоянии. Найденные величины составляют 87 ккал/моль для $Cr(CO)_6$, 89 для $Fe(CO)_5$ и 77 для $Ni(CO)_4$. Эти результаты дают представление

ТАБЛИЦА 8

Конфигурация d^{10}

Координационное число	Fe-II	Co-1	Ni ⁰	Cu ^I	Zn ^{II}
2	—	—	—	Cu_2O	$[Zn(CH_3)_2]^0$
3	—	—	—	$[Cu(CN)_2]^-_n$	—
4	$[Fe(CO)_4]^{2-}$	$[Co(CO)_4]^-$	$Ni(CO)_4$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$
5	—	—	—	—	$ZnX_2 \cdot trpy^a$
6	—	—	—	—	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$
	Ru^{II-}	Rh^{1-}	Pd^0	Ag^I	Cd^{II}
2	—	—	—	$[Ag(CN)_2]^-$	$Cd(CH_3)_2$
3	—	—	$[Pd(R_3P)_3]^{0?}$	$[AgSCN(PR_3)_2]^0$	—
4	—	$H[Rh(CO)_4]$	$[Pd(PPh_3)_4]^{0?}$	$[AgJ, Et_3As]_4^0$	$[Cd(CN)_4]^{2-}$
5	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$
	Os^{II-}	Ir^I	Pt^0	Au^I	Hg^{II}
2	—	—	—	$[Au(CN)_2]^-$	$Hg(CH_3)_2$
3	—	—	$[Pt(Ph_3P)_3]^{0?}$	$AuJ(p-Diars)_2^b$	—
4	$H_2[Os(CO)_4]$	$H[Ir(CO)_4]$	$[Pt(PPh_3)_2(CO)_2]^{0?}$	$Au(Diars)_2]^{2+}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$
5	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	$[HgCl_2 \cdot 2py]_n$

Примечание. Поскольку многие кажущиеся низшие степени окисления, как показано, содержат связь металл — водород, то при интерпретации этих соединений следует соблюдать осторожность.

a) Трипиридил.

b) p -Diars, = p -фениленбисдиметиларсин. Ссылки для каждого из соединений, использованных в качестве примеров в таблицах 8—10, не приводятся, за исключением тех случаев, когда соединение обсуждается в тексте. Для других веществ — см. Annual Reports of the Chemical Society, 1952

об энергии, требующейся для разрыва связи $M-CO$ с образованием атома металла в спин-спаренном валентном состоянии, и поддерживают ту точку зрения, что хром и железо имеют тенденцию к образованию более сильных π -связей. Конечно, суммарные теплоты образования не обязательно являются такими же, так как включают они также энергии решетки и энергии возбуждения. Поэтому предполагается, что в качестве грубого указания на способность металла к образованию π -связей можно использовать потенциал ионизации атома металла в его действительном (валентном) состоянии в соединении, т. е. в спин-спаренном состоянии, как в карбонильных соединениях.

Тем же путем можно пытаться объяснить поведение элементов с более высокими степенями окисления, когда известны потенциалы ионизации для спин-спаренных состояний.

Конфигурации от d^{10} до d^5 . Конфигурация d^{10} . В табл. 8 приведены элементы и степени окисления, соответствующие надежно установленным комплексам с конфигурацией d^{10} . Можно было бы предполагать, что сферически симметричная конфигурация d^{10} должна приводить к простой стереохимии, и действительно для координационных чисел 2, 3, 4, 5 и 6 комплексы являются соответственно линейными $\{[Ag(NH_3)_2]^+\}$, тригональными {полимер $[Cu(CN)_2]^-_n$ }, тетраэдрическими $\{[ZnCl_4]^{2-}\}$,

пентагонально-бипирамидальными ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{трипиридил}$) и октаэдрическими $\{\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}\}$. Однако некоторые необычные случаи требуют пояснения.

а) Координационное число. Как указывалось выше, предпочтительное координационное число уменьшается по мере понижения степени окисления, а также по мере увеличения расстояния между энергиями орбит, требующихся для образования связей. Кажущееся исключение в случае $\text{Ni}(\text{CO})_4$ обусловлено делокализацией заряда из-за образования $d_\pi - p_\pi$ -связи (см. ниже). Сейчас известно несколько надежно установленных случаев координационного числа три. Кроме полимерного аниона $\{\text{Cu}(\text{CN})_2\}_\infty^-$, для которого есть рентгеноструктурные данные³⁶, атомы металла с координационным числом три содержатся, по-видимому, в следующих соединениях $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{AgC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\}_n$ ³⁷, $\text{CuI} \cdot \{(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$ ³⁸, AgSCN (циклогексил P_3)₂³⁹.

б) Связь металл — металл. Выше было указано на легкость образования связи металл — металл у металлов с конфигурацией $d^{10}s^1$ в Cu_2 , Ag_2 и Au_2 . В этих соединениях несвязывающая оболочка имеет конфигурацию d^{10} , так что такие соединения целесообразно обсудить здесь. Степени окисления, содержащие конфигурацию d^{10} , где можно ожидать связи металл — металл, включают $(\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt})^{1-}$, $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})^0$, $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})^{1+}$, $(\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl})^{2+}$ и $(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})^{3+}$. Многие из них известны, как видно из табл. 10. Надежно установленная связь металл — металл встречается в димере $\text{Ga}_2^{II}\text{S}_2$ ⁴⁰ и в соединениях IV группы типа $\text{R}_3\text{M}^{III} - \text{M}^{III}\text{R}_3$ ⁴¹, однако соединение $\text{H}_2[\text{Ni}_2^I(\text{CO})_6]^{2-}$ еще мало изучено⁴². Никаких определенных примеров соединений со связями $\text{Ti}^{II} - \text{Ti}^{II}$ привести, по-видимому, нельзя. Представляет интерес отсутствие связей $\text{Zn} - \text{Zn}$ или $\text{Cd} - \text{Cd}$, аналогичных связи в $[\text{Hg}_2]^{2+}$; это, возможно, обусловлено большим сродством к электрону и (или) большим потенциалом ионизации в третьем периоде. Так, изоэлектронное соединение золота (Au_2) более устойчиво, чем более легкие молекулы Cu_2 или Ag_2 . Энергия реакций, включающих диспропорционирование $\text{Hg}^I \rightarrow \text{Hg}^{II} + \text{Hg}$, во всяком случае мала (например, для $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, $\Delta H = 8$ ккал/моль и $\Delta F = 6,3$ ккал/моль^{8, 31} и можно полагать, что любое существенное ослабление связи $\text{M} - \text{M}$ благоприятствует диспропорционированию.

в) Стереохимия Hg^{II} . Примечательной особенностью стереохимии хлорокомплексов ртути является тенденция к сохранению линейности группировки $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Cl}$. Если происходит добавление дальнейших лигандов, то получаются соединения, стереохимия которых, по-видимому, определяется простой электростатикой. Так, при двух дополнительных лигандах образуется квадрат, а шесть лигандов дают искаженный октаэдр. По характеру эти дополнительные связи являются преимущественно ионными. Примеры таких комплексов обсуждены Оргелом и Дьюнием¹.

Конфигурация d^9 . Особый интерес представляют два аспекта. Во-первых, как указывалось ранее, из теории кристаллического поля следует, что парамагнитная конфигурация d^9 благоприятствует квадратному расположению при координационном числе четыре или тетрагональному — при координационном числе шесть. Однако по мере того, как становится известно все больше структурных данных для многих соединений, в которых предполагалось, что атом Cu^{II} имеет квадратную координацию, найдено, что в них осуществляется либо тетрагональная конфигурация при координационном числе шесть, либо тетраэдрическая при координационном числе четыре. Последнее имеет место особенно в тех случаях, когда присоединенные лиганды образуют связи со значительно ковалентным характером.

ТАБЛИЦА 9

Конфигурация d^9

Координационное число	Fe^{-1}	Co^0	Ni^I	Cu^{II^a}
4	—	—	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-a}$ $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$
5	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^{0b}$	—	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Terpy}$
6	—	—	—	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Ag^{II^a} $[\text{Ag}(\text{Dipy})_2]^{2+}$ — —
4				
5				
6				

^a Большинство комплексов Cu^{II} и Ag^{II} и $\text{K}_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ парамагнитны (один неспаренный электрон).

^b Аналогичные соединения дают Rh и Ir.

ТАБЛИЦА 10

Связи металл — металл

Электронная конфигурация	Координационное число, включая связь М—М	Переходный период	Состояние окисления			
			—1	0	+1	+2 ^a
$s^1 \rightarrow s^2$	1, 2, 3 или 4	1 2 3	$\text{H}_2^+ [\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ — —	Cu_2 Ag_2 Au_2	— — $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ga}_2\text{S}_2]$ — — ^a
$d^9 \rightarrow d^{10}$	5 или 4	1 2 3	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ — —	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^0$ $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]^0$ $[\text{Ir}_2(\text{CO})_8]^0$	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-6}$ — —	$[\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}]_2$ — —
$d^7 \rightarrow d^8$	6	1 2 3	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ — $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$	$[\text{CP}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]^0$ — —	$[\text{Co}_2(\text{RNC})_8\text{J}_2]^{2+}$ $[\text{Rh}_2(\text{RNC})_8\text{J}_2]^{2+}$ —
$d^5 \rightarrow d^6$	7	1 2 3	— — —	$\text{V}_2(\text{CO})_{12}^?$ — —	$[\text{CP}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]^0$ $[\text{CP}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6]^0$ $[\text{CP}_2\text{W}_2(\text{CO})_6]^0$	— — —

CP — ион циклопентадиенила, C_5H_5^-

^a Степень окисления 3+ осуществляется в IV группе, например в $\text{Ph}_3\text{PbPbPh}_3$.

^b ср. $[\text{CP}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]^0$.

Второй особенностью является сравнительная редкость парамагнетизма, за исключением Cu^{II} или, что менее обычно, Ag^{II} . Степени окисления с формальной конфигурацией d^9 обычны (см. табл. 9), однако в большинстве случаев неспаренный электрон спаривается и достигается конфигурация несвязывающих электронов d^8 . В других случаях конфигурация d^9 так неустойчива, что атом переходит в следующую более высокую степень окисления (с конфигурацией d^{10}) либо восстанавливая

лиганд, либо путем диспропорционирования. Мы суммируем возможные пути, доступные для атома металла, в виде следующих примеров.

1. Связь металл — металл (см. табл. 10). а) Нормальная σ -связь. Она встречается в ионе $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ (рис. 6); каждый атом Fe^{1-} находится в центре тригональной бипирамиды со связью металл — металл по направлению оси⁴³. Предполагается также, что такая связь осуществляется в диамагнитном анионе $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ ⁴⁴, причем никель становится

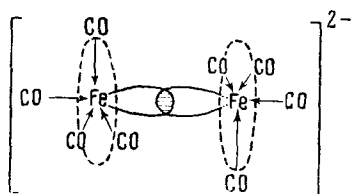


Рис. 6. Структура $[\text{Fe}_2^1(\text{CO})_8]^{2-}$

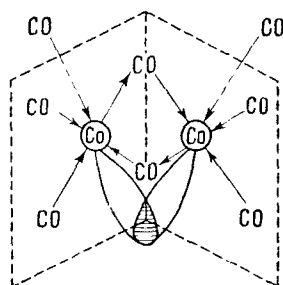


Рис. 7. Структура $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

эффективно двухвалентным с квадратной dsp^2 -координацией. б) Изогнутая σ -связь. Связи такого типа были постулированы⁴⁵ в различных соединениях. Есть основания полагать, что «бананная», или изогнутая σ -связь осуществляется в димерном карбониле кобальта^{43, 46}. Вероятная структура этого соединения показана на рис. 7. Структура может быть представлена в виде двух октаэдров с общей треугольной гранью; в двух

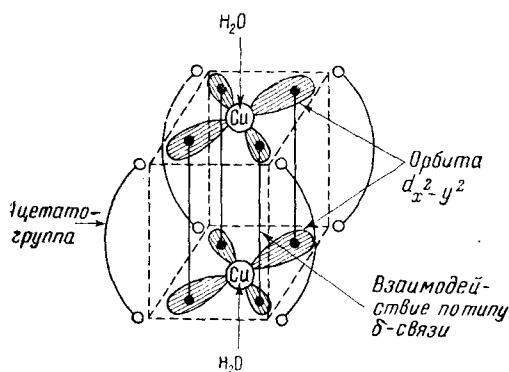


Рис. 8. Структура $[\text{Cu}(\text{ацетат})_2\text{H}_2\text{O}]_2$

углах этого треугольника находятся мостиковые группы CO, а в третьем углу — область перекрывания орбит обоих атомов Co, на каждой из которой находится один электрон; в конечном счете в комплексе образуются $3d^24s4p^3$ -октаэдрические связи. в) δ -Связь. Третьим способом спаривания электронов является образование δ -связи с перекрыванием всех четырех лепестков каждой из двух $d_{x^2-y^2}$ -орбит (в параллельных плоскостях), как показано на рис. 8. В сущности оба атома Cu^{II} лежат в осно-

ваниях квадратных пирамид, причем два атома меди слабо взаимодействуют. К соединениям, в которых постулируется этот тип связи, относятся моногидрат ацетата меди и медные соли многих других карбоксильных кислот с длинной цепью⁴⁷. В этих соединениях магнитный момент меньше, чем обычное значение 2,1 μ_B вследствие спин-спинового взаимодействия и может быть понижен до нуля, как, например, в тиоацетате меди^{48, 49}. Момент моногидрата ацетата меди уменьшается при понижении температуры. В тех случаях, когда кривая согласуется с больцманновским распределением, разумно постулировать наличие зависящего от температуры равновесия между диамагнитной configura-

цией d^{10} и парамагнитной d^9 . Очевидно, что энергия связи Cu—Cu имеет порядок kT ($\sim 200 \text{ см}^{-1} = 1 \text{ ккал/моль}$), так что δ -связь гораздо слабее, чем σ - и π -связи и действительно является связью совершенно другого рода. Однако ее следует включить в возможные типы взаимодействия металл — металл, поскольку она может приводить к диамагнетизму.

Интересно отметить, что Cu^{II} и Ag^{II} дают парамагнитные комплексы обычно только с сильно электроотрицательными лигандами, такими как вода. Усиленное взаимодействие металл — металл с уменьшением магнитного момента наблюдается в случае более легко поляризуемых лигандов, таких как тиоуксусная кислота⁴⁸. Можно было бы предположить, что это происходит потому, что в таких случаях перенос электронной плотности к атому меди происходит в большей мере и вызывает последующее увеличение размеров $d_{x^2-y^2}$ -орбит и, вероятно, увеличение перекрывания между орбитами двух различных атомов. С другой стороны, обратный процесс образования парамагнитного комплекса d^9 из нормально диамагнитного вещества (например, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) происходит легче, если заместить некоторые из групп CO более электроотрицательными донорными атомами. Имеются указания на образование парамагнитных производных при замещении части групп CO на диарсин, однако продукты слишком неустойчивы⁴⁹. Возможно, что механизм действия некоторых катализаторов, таких как $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в оксо-реакции, и аминов Cu^{II} при окислении спирта воздухом⁵⁰, может быть связан с этим равновесием между пара- и диамагнитными веществами.

2. Возможным путем спаривания неспаренного электрона является также диспропорционирование, т. е. $2d^9 \rightarrow d^{10} + d^8$. Это позволяет объяснить неустойчивость комплексов Au^{II} , так как реакция $2\text{Au}^{2+} \rightarrow \text{Au}^{3+} + \text{Au}^+$ ($\Delta H = 10,4 \text{ eV}$) протекает легче, чем соответствующие реакции для Cu^{2+} (16,7 eV) и Ag^{2+} (17,7 eV).

3. В качестве дополнительной возможности следует рассмотреть химические реакции, включающие восстановление аниона. Наиболее известные примеры этого рода — самопроизвольное разложение комплексов Cu^{II} с такими ковалентными лигандами, как I^- и CN^- . Кроме того, Моррис⁵¹ показал, что в то время как AgCl_2 термодинамически устойчив по отношению к серебру и хлору, он неустойчив по отношению к AgCl и хлору; это означает, что ион Ag^{2+} имеет такую сильную тенденцию присоединить электрон с достижением конфигурации d^{10} , что он может окислить хлор.

Конфигурация d^8 . Такая конфигурация электронов встречается в переходных периодах чаще всего (наряду с d^{10} и d^6). Она охватывает ряд элементов от отрицательных двухзарядных Cr, Mo и W до положительных трехзарядных Cu, Ag и Au (табл. 11). Спин-свободные комплексы (содержащие два неспаренных электрона) образуются только в случаях Ni^{II} и Cu^{III} . Мы начнем обсуждение именно с этих случаев.

а. Спин-свободные комплексы. Рассмотрению подлежат только координационные числа четыре и шесть. Координационное число шесть часто встречается у комплексов Ni^{II} , однако в случае Cu^{III} оно наблюдается только у комплексного фторида K_3CuF_6 . Октаэдрические комплексы никеля образуются большим числом электроотрицательных лигандов, таких как вода и аммиак. Для этой конфигурации можно ожидать, что магнитный момент несколько больше чисто спинового значения 2,83 μ_B поскольку происходит частичное примешивание верхних состояний вследствие спин-орбитального взаимодействия. Так, магнитный момент $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (3,2 μ_B) наряду с известным значением Δ (расщепление в кристаллическом поле, которое можно найти из спектроскопических данных) позволяет установить, что константа спин-орбитального взаимодей-

ТАБЛИЦА 11

Спин-спаренная конфигурация d^8

Координационное число	Cr ^{II}	Mn ^I	Fe ⁰	Co ^I	Ni ^{II}	Cu ^{III}
4	—	—	—	—	[Ni(CN) ₄] ²⁻	[CuO ₃] _n [?]
5	[Cr(CO) ₅] ²⁻	[Mn(CO) ₅] ⁻	Fe(CO) ₅	[Co(PhNC) ₅] ⁺	[Ni(CN) ₅] ³⁻	—
6	—	—	—	—	NiBr ₂ ·TAS ^a	—
	Mo ^{II} —	Tc ^I —	Ru ⁰	Rh ^I	[Ni(Diars) ₃] ²⁺	Ag ^{III}
4	—	—	—	—	[Pd(CN) ₄] ²⁻	[AgF ₄] ⁻
5	[Mo(CO) ₅] ²⁻⁶	Tc(H ₂ O)OH, H] ^{2-?}	Ru(CO) ₅	[Rh(PhNC) ₄] ⁺	[Pd(Diars) ₂ J] ⁺	—
6	—	—	—	—	[Pd(Diars) ₂ J ₂] ⁰	—
	W ^{II} —	Re ^I —	Os ⁰	Ir ^I	Pt ^{II}	Au ^{III}
4	—	—	—	—	[Pt(CN) ₄] ²⁻	[Au(CN) ₄] ⁻
5	[W(CO) ₅] ²⁻	[Re(CO) ₅] ⁻	Os(CO) ₅	—	[Pt(Diars) ₂ J] ⁺	[Au(Diars) ₂ J] ²⁺
6	—	—	—	—	[Pt(TAS) ₂] ²⁺	[Au(Diars) ₂ J ₂] ⁺

^a TAS-триарсен-(CH₃)₂As(CH₂)₃As(CH₂)₃As(CH₃)₂.⁶ Эта формула пока сомнительна.

ствия уменьшена с 335 до примерно 200 см^{-1} ⁵². Это указывает на значительный перенос электрона от лиганда к металлу, т. е. на существенный вклад ковалентной связи. Вероятно, наиболее важным достижением в химии парамагнитных комплексов с конфигурацией d^8 за последнее десятилетие было выяснение вопроса о существовании и строении комплексов Ni^{II} с координационным числом четыре. В своей классической работе о связи между магнетизмом и строением Полинг³ рассматривал Ni^{II} как особый случай. Используя приближение валентных связей, он показал, что комплексы с координационным числом четыре и тетраэдрическим расположением связей должны быть парамагнитными, а плоские квадратные комплексы — диамагнитными. В дальнейшем этот вопрос обсуждался в теории кристаллического поля, однако чрезмерное увлечение этими представлениями привело в ряде случаев к ошибочным заключениям. В начале 30-х годов единственными комплексами, для которых была возможна тетраэдрическая структура, были Ni(NO₃)₂·2(C₂H₅)₃P и Ni(ацетилацетон)₂. Исследование кристаллической структуры последнего началось несколько лет назад⁵³, и оно привело к заключению, что соединение является примером, почти определенно содержащим Ni^{II} с октаэдрической координацией. Сейчас структура определена полностью⁵⁴. Она изображена на рис. 9, подтверждающем, что атом никеля имеет октаэдрическое окружение. И хотя Ni(NO₃)₂·2(C₂H₅)₃P является в бензоле мономером не исключено, что нитрат является бидентатной группой, так что окружение атома Ni^{II} представляет собой искаженный

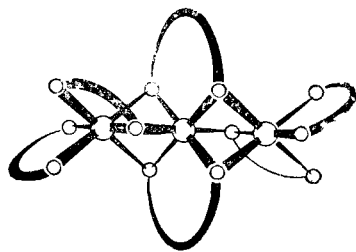


Рис. 9. Структура бис-ацетилацетоната никеля

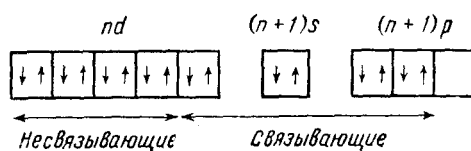
октаэдр. Теория кристаллического поля широко применялась в неорганической химии в 1952 г., когда не было известно никаких определенных примеров тетраэдрических комплексов Ni^{II} . Аргументы были основаны на энергиях стабилизации в кристаллическом поле, и даже сама возможность существования тетраэдрических комплексов Ni^{II} была поставлена под сомнение. Можно показать, что энергия стабилизации в кристаллическом поле для данной спин-свободной конфигурации для октаэдрического комплекса на 15—20 ккал/моль (в зависимости лигандов) больше, чем для тетраэдрического комплекса. Однако эта энергия составляет лишь небольшую часть полной энергии образования комплексного иона (возможно, 5—10%). Далее, при сравнении двух расположений предполагается, что: а) все связи ионные, т. е. ковалентным характером связей пренебрегают; б) все лиганды в комплексах обоих типов одинаковы; в) все связи имеют одинаковую длину и г) стерическими эффектами можно пренебречь. Если сравнивать последовательные ионы одного переходного периода, с тем же самым зарядом и с тем же лигандом (например, комплексные ионы типа $[M(H_2O)_6]^{2+}$), энергии стабилизации в кристаллическом поле (малые сами по себе) отчетливо влияют на относительные значения теплот гидратации и аналогичные величины^{6, 18}. Однако эти эффекты гораздо менее существенны, когда мы имеем дело с двумя комплексами одного иона с различными лигандами, например, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ по сравнению с $[NiCl_4]^{2-}$. Мы придерживаемся той точки зрения, что тетраэдрические комплексы никеля образуются в основном в тех случаях, когда образуются ковалентные связи между атомом Ni^{II} и лигандами, создающими слабое поле. Соответствующие лиганды включают ионы галогенов и смеси их с трифенилфосфинами. Сейчас установлено, что как $[NiBr_2 \cdot 2(C_6H_5)_3P]^{0\ 55}$, так и $[(C_6H_5)_3CH_3As]_2[NiCl_4]^{2-\ 56}$ содержат ион Ni^{2+} с тетраэдрической координацией, причем в первом случае тетраэдр сильно искажен, а в последнем — очень мало. Искажение в $[NiCl_4]^{2-}$ сводится к удлинению одной связи $Ni-Cl$ не более, чем на 0,05 Å.

Для тетраэдрических соединений Ni^{II} можно ожидать, что наблюдаемый магнитный момент должен быть значительно выше чисто спинового значения (в отличие от октаэдрических комплексов). При комнатной температуре момент $[NiCl_4]^{2-}$ (3,89 μ_B) определенно согласуется с этим предсказанием, однако значения для $[NiBr_4]^{2-}$ и $[NiI_4]^{2-}$ меньше (3,80 и 3,50 μ_B соответственно)⁵⁷; далее, если $\mu_{эфф}$ определяется в интервале температур, то получаются даже более низкие значения. Так, при -100° моменты⁵⁷ тетрахлорида, тетрабромиды и тетраиодида равны соответственно 3,23; 3,53 и 3,21 μ_B . Причиной уменьшения момента могут быть: небольшое расщепление в поле лигандов, спин-орбитальное взаимодействие и отклонения от правильной тетраэдрической симметрии. Отклонение от правильного тетраэдрического расположения может мало сказываться на геометрии, однако при низких температурах оно заметно влияет на расщепление вырожденных уровней и, соответственно, может сильно сказываться на магнитном моменте. Поэтому важно подчеркнуть, что если магнитный момент значительно превышает 2,83 μ_B , то это в значительной мере свидетельствует в пользу правильного тетраэдрического расположения, в то время как более низкие моменты отнюдь не исключают тетраэдрической конфигурации. Нужно еще сказать несколько слов относительно того, что вплоть до недавнего времени тетраэдрические комплексы были довольно редки. Большинство неорганических реакций протекает в воде. В этом растворителе присоединенные лиганды всегда конкурируют с очень сильно координирующимся агентом H_2O , и невозможность выделить комплексы $[NiCl_4]^{2-}$ из водного раствора в пер-

вую очередь обусловлена тем фактом, что связь $\text{Ni}-\text{Cl}$ (может быть, и прочная сама по себе) разрывается растворителем. Подобно тому, как невозможно получить тетрахлорид олова в присутствии воды — несмотря на прочность связи $\text{Sn}-\text{Cl}$, аналогично невозможно заключить, что ион $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ неустойчив, потому что он также разлагается водою. Использование спирта и даже более слабо координирующихся растворителей расширило возможности в этой области. Так, например, использование метилцианида в качестве растворителя позволило нам⁵⁸ получить ион $[\text{VCl}_4]^-$. Точно так же, если обходиться вообще без растворителя и использовать расплавленные реагирующие вещества, можно получить и выделить такие комплексные ионы, как $[\text{TiCl}_4]^{2-}$.

Маки⁵⁹ обсудила недавно возможность существования парамагнитных комплексов Ni^{II} с квадратной координацией. Коттон⁶⁰ предположил, что к этому типу может относиться комплекс $[\text{Ni}^{II}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4][\text{ClO}_4]_2$. Однако в твердом состоянии один из атомов кислорода каждого иона ClO_4^- может занять пятое и шестое координационные места, что фактически приведет к октаэдрическому комплексу. Поэтому, пока не будут проведены дальнейшие экспериментальные структурные исследования, существование квадратных парамагнитных комплексов Ni^{II} должно рассматриваться до некоторой степени как предположительное.

б. Спин-спаренные комплексы. Изучение диамагнитных комплексов с конфигурацией d^8 сводилось до недавнего времени к исследованию комплексов с координационным числом четыре и плоской квадратной конфигурацией. Примечательными исключениями из этого правила были пентакарбонилы железа, рутения и осмия. Независимо от приближения поля лигандов или валентных связей, диамагнетизм комплексов d^8 с координационным числом четыре указывает на расположение четырех лигандов в виде плоского квадрата вокруг центрального атома. Мы используем в первую очередь приближение валентных связей, так как комплексы рассматриваемого типа образуются главным образом лигандами, образующими преобладающе ковалентные связи, например, диарсином. Электронная конфигурация квадратного комплекса имеет вид:



Особый интерес представляет относительная легкость, с которой свободная p -орбита может быть использована для образования связи и получения комплекса с координационным числом пять.

Недавняя работа показала, что комплексы с конфигурацией d^8 и координационным числом пять осуществляются гораздо чаще, чем это предполагалось ранее. Однако их получение требует использования соответствующих лигандов. Как можно видеть из табл. 11, практически все известные комплексы с координационным числом пять в случае металлов со степенями окисления 2—, 1— и 0 образуются только одним лигандом — окисью углерода. Однако при степенях окисления 1+, 2+, 3+ мы можем использовать диарсин, цианид-ион и сходные лиганды, так же как и смеси их с галогенид-ионами. Cu^{III} и Ag^{III} , по-видимому, дают только один диамагнитный комплекс, именно KCuO_2 , который, как предполагается, содержит полимерный анион с кислородным мостиком.

Обычно Cu^{III} и Ag^{III} , как упомянуто раньше, образуют спин-свободные комплексы типа K_3CuF_6 .

Заслуживают внимания две особенности комплексов с координационным числом пять при конфигурации d^8 . Во-первых, тенденция к координационному числу пять в данном переходном периоде уменьшается с ростом валентности металла. Во-вторых, она уменьшается при переходе от первого ко второму и третьему переходным периодам. Например красный ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ легко образуется⁶¹ в водном растворе по реакции $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, в то время как реакцией между ионом CN^- и соответствующими ионами $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ можно пренебречь⁶². Аналогично, комплексы металлов с координационным числом пять типа $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Diars})_2 \text{ Гал}]\text{ClO}_4$ образуются Ni^{II} , Pd^{II} и Pt^{II} . Хотя эти комплексы и являются одно-одновалентными электролитами в таких растворителях, как нитрометан или нитробензол, однако в воде комплексы Pd^{II} и Pt^{II} заметно диссоциируют с образованием иона $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Diars})_2]^{2+}$ с координационным числом четыре⁶³.

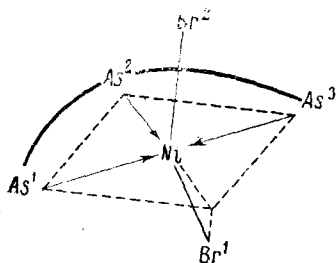


Рис. 10. Структура $\text{NiBr}_2 \cdot \text{TAS}$ (TAS — триарсин). Триарсин = $(\text{CH}_3)_2\text{As}[\text{CH}_2]_3\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Тритретичная арсинная группа (TAS) $(\text{CH}_3)_2\text{As}[\text{CH}_2]_3\text{As}(\text{CH}_3)_2$ (TAS)

дает производные типа $\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_2 \cdot \text{TAS}$ с Ni^{II} , Pd^{II} и Pt^{II} ⁶⁴.

Комплекс никеля является неэлектролитом в нитробензоле, однако соли Pd^{II} и Pt^{II} ионизованы гораздо более, чем соединения Ni^{II} . Пауэл и его сотрудники⁶⁵ недавно определили кристаллическую структуру некоторых из этих соединений и нашли, что в твердом состоянии $\text{NiBr}_2 \cdot \text{TAS}$ содержит атом Ni^{II} с координационным числом пять (см. рис. 10), но в структурах комплексов Pd^{II} и Pt^{II} такой координации нет. В комплексе Ni^{II} второй атом брома дополняет квадратную пирамиду, хотя эта связь $\text{Ni}-\text{Br}$ необычно длинна. Однако в других двух комплексах второй атом брома присутствует в виде иона Br^- . Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место в менее изученном ряду комплексов Co^{I} , Rh^{I} и Ir^{I} ; в то время как Co^{I} образует изоцианидные производные с координационным числом пять, например, $[\text{Co}(\text{RNC})_5]\text{ClO}_4$, Rh^{I} дает комплекс с координационным числом четыре⁶⁶.

Различие между первым и двумя последними переходными периодами наиболее отчетливо проявляется не в случае окиси углерода, а при других лигандах, с большей электроотрицательностью и пониженной способностью к образованию π -связей. При таких лигандах положительный заряд на атоме металла больше, чем в карбонилах. Мы полагаем, что наблюдаемый ход объясняется именно этим фактором. Можно предположить, что легкость образования комплексов с координационным числом пять зависит от относительной легкости гибридизации третьей np -орбиты с $(n-1)d$ и ns орбитами; это, в свою очередь, зависит от разности энергии. Разность энергии увеличивается с ростом положительного заряда на атоме металла. Остаточный положительный заряд на атоме металла тем больше, чем выше состояние окисления (положительное). Это объясняет, почему тенденция к координационному числу пять уменьшается в ряду $\text{Cr}^{\text{II}+}$, $\text{Mn}^{\text{I}+}$, Fe^0 , $\text{Co}^{\text{I}+}$, $\text{Ni}^{\text{II}+}$. Можно также ожидать усиления этой тенденции в любом вертикальном столбце при росте эффективного заряда ядра, т. е. в ряду $\text{Ni}^{\text{II}} < \text{Pd}^{\text{II}} < \text{Pt}^{\text{II}}$. Эти представления подтверждаются некоторыми экс-

периментальными данными. Вблизи конца переходного периода разность энергий $(n-1)d$ -, ns - и np -орбит очень чувствительна к эффективному заряду на атоме металла. Как показано в табл. 6, энергии возбуждения $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9ns$ равны у Ni^0 $1,71 < Pt^0$ $3,28 < Pd^0$ $4,23$ eV. Однако этот порядок заметно изменяется для двухзарядных положительных ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} , для которых наблюдается последовательность Hg^{2+} $12,8 < Cd^{2+}$ $16,6 < Zn^{2+}$ $17,1$ eV. Мы считаем, что большой положительный заряд на атомах металла с конфигурацией d^8 совершенно невероятен и полагаем, что этот заряд лежит между 0 и +1. О разности энергий $(n-1)d$ - и np -орбит в случае комплексов с конфигурацией d^8 можно судить путем сопоставления энергий возбуждения для перехода $(n-1)d^9 \rightarrow (n-1)*d^8np$, где $*d^8$ обозначает спин-спаренную конфигурацию, осуществляющуюся в диамагнитных комплексах с конфигурацией d^8 . Такие данные для атомов с зарядами 0, +1 и +2, приведены в табл. 12. Наиболее поразительная особенность заключается в том, что когда заряд равен 0, то наблюдается следующий порядок возрастания разности энергий d - и p -орбит: первый период < второй период < третий период. Однако для положительного заряда +2 этот порядок полностью обращается.

Необходимо упомянуть также о роли лиганда в определении предпочтительного координационного числа пять или четыре. По мере того, как лиганд становится более электроотрицательным, атом металла становится более положительным, и это благоприятствует координационному числу четыре. Это иллюстрируется осуществлением координационного числа четыре в таких комплексах, как $[NiCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_3P]^0$.

Следует остановиться еще на бисдиметилглиоксиматных комплексах Ni^{II} , Pd^{II} и Pt^{II} . Все они имеют необычную слоистую структуру с такой упаковкой молекул, что атомы металла расположены на одной линии⁶⁷. Изучение плеохроизма поддерживает предположение о том, что имеет место взаимодействие металл—металл⁶⁸; в случае соединения Ni^{II} связь $Ni-Ni$ имеет энергию порядка 12 ккал/моль. В предельной структуре, предложенной для комплекса Ni^{II} , используется пара d_{z^2} -электронов одного атома металла для образования связи с вакантной p -орбитой следующего атома (рис. 11). Нерастворимость бисдиметилглиоксимата никеля (II) и связанное с этим его значение в аналитической химии можно рассматривать, как одно из следствий сильной тенденции со стороны Ni^{II} к использованию вакантной $4p$ -орбиты.

Интересна стереохимия этих комплексов с координационным числом пять. Исследования ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния позволили надежно установить, что $Fe(CO)_5$ имеет строение тригональной бипирамиды⁶⁹. Дипольный момент $Fe(CO)_3(C_6H_5NC)_2$ согласуется с этим выводом⁷⁰. Однако соединение $NiBr_2$ ·триарсин имеет структуру в виде квадратной пирамиды, хотя и с небольшим искаже-

ТАБЛИЦА 12

Потенциалы ионизации и энергии возбуждения атомов и ионов с конфигурациями d^9 (eV)

Элемент	Co ⁰	Ni ⁺	Cu ²⁺
$d^9 \rightarrow d^8 p^a$	0,85	2,90	6,01
п. и.	6,67	18,15	37,08
Элемент	Rh ⁰	Pd ⁺	Ag ²⁺
$d^9 \rightarrow d^8 p^a$	1,60	3,39	5,76
п. и.	7,31	19,42	34,82
Элемент	r ⁰	Pt ⁺	Cu ²⁺
$d^9 \rightarrow d^8 p^a$	2,4	3,05	5,2 ⁶
п. и.	7,95	18,56	30,5

^aЭта величина относится к переходу $d^9 (^2D) \rightarrow d^8 (^1D) p (^2F)$, причем состояние $d^8 (^1D)$ спин-спаренное.

⁶ Это оцененные величины, основанные на п. и. и других энергиях возбуждения. Предполагается, что они верны с точностью $\pm 0,1$ eV.

нием⁶⁵ (см. рис. 10). Нужно еще много структурных исследований для того, чтобы понять, почему комплексы с конфигурацией d^8 иногда имеют строение в виде тригональной бипирамиды, а иногда — квадратной пирамиды.

Неоднократно обсуждался вопрос о том, осуществляется ли в этих комплексах с координационным числом пять гибридизация орбиты $d_{x^2-y^2}$ или d_{z^2} с s - и тремя p -орбитами. По-видимому, это зависит от используемых лигандов и от легкости гибридизации d -, s - и p -орбит. Мы склоняемся к тому, что в случае наиболее ковалентных лигандов, таких как окись углерода, достигается приближение к симметрии типа квазиинертного газа. Если это имеет место, тогда вероятна стереохимия с максимальной симметрией, а именно тригональная бипирамида. Однако с более полярными лигандами вероятна большая разность энергий d - s - p -уровней. Можно представить себе структуру с квадратными dsp^2 -связями и дополнительной p -орбитой, которая смешивается менее эффективно. Это, естественно, будет благоприятствовать расположению в виде квадратной пирамиды.

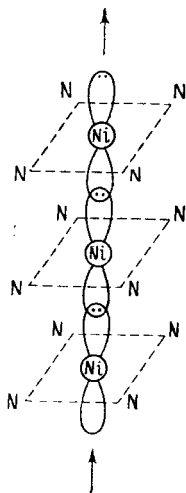


Рис. 11. Структура бис-диметилглиоксимата двухвалентного никеля

Мы можем перейти теперь к комплексам с координационным числом шесть. Общее число электронов в валентной оболочке атома металла в этом случае превышает 18, и, следовательно, для их размещения необходимы 10 орбит. Отметим, что координационное число шесть осуществляется только в тех случаях, когда заряд на атоме металла достаточно велик еще до присоединения двух дополнительных лигандов к квадратной структуре, например, 2 для $[Pd(Diars)_2]^{2+}$ и 3 для $[Au(Diars)_2]^{3+}$. Присоединение двух дополнительных лигандов, вероятно, обусловлено большим зарядом на катионе, причем две эти связи в основном являются ионными. Теория кристаллического поля предсказывает тетрагональное расположение; на языке валентных связей это может быть интерпретировано при предположении,

что существуют два отдельных вида гибридизации у атома металла: четыре квадратных $(n-1)dnsnp^2$ -связи и две более длинных и преимущественно ионных $npnd$ - или, возможно, $np(n+1)s$ -связи перпендикулярные к квадрату. Для комплексов с этим координационным числом имеется лишь небольшое число структурных результатов. Однако рентгеноструктурное исследование соединения $PdJ_2 \cdot Diars$ указывает на ожидаемое тетрагональное расположение с четырьмя копланарными квадратными связями $Pd-As$ обычной длины и двумя необычно длинными связями $Pd-J$, перпендикулярными к этой плоскости⁷¹. Из различных конфигураций, обсужденных в этой лекции, немного дает такой простор для препаративного, структурного и теоретического исследования, как комплексы с координационными числами пять и шесть при конфигурации d^8 .

Конфигурация d^7 . а. Комплексы с тремя неспаренными электронами, соответствующие спин-свободной конфигурации, широко известны в случае двухвалентного кобальта. Известно также несколько парамагнитных производных Ni^{III} и Pd^{III} , однако все они содержат только один неспаренный электрон. Они будут рассмотрены ниже. В литературе широко обсуждался вопрос о связи между координационным числом, стереохимией, спектрами и магнетизмом комплексов двухвалентного кобальта. Энергия стабилизации конфигурации $d^4_{\gamma}d^3_e$ в кристал-

лическом поле благоприятствует тетраэдрическому расположению, и оно наблюдается в комплексных галогенидах и во многих соединениях типа $\text{MX}_2(\text{Гал})_2$, где X — это, например, пиридин⁷². Вообще лиганды с высокой электроотрицательностью, такие, как вода, благоприятствуют координационному числу шесть, в то время как более легко поляризуемые лиганды, такие как ионы галогенов, приводят к тетраэдрическим комплексам с координационным числом четыре. Коттон и Холм⁷³ недавно расширили раннюю работу⁷⁴ по корреляции магнитных данных со стереохимией, и сейчас считается, что тетраэдрические комплексы могут иметь магнитные моменты вплоть до 4,9 $\mu\text{в}$ (как в ионе $[\text{CoJ}_4]^{2-}$). Это значение сильно отклоняется от чисто спинового момента 3,88 $\mu\text{в}$, но последняя величина рассчитана для трех неспаренных электронов в конфигурации d^4, d^3 без спин-орбитального взаимодействия.

При учете этого взаимодействия, а также при малом расщеплении в поле лигандов (3000 см^{-1}) можно объяснить значение 4,90 $\mu\text{в}$. Поскольку J^- дает, вероятно, наиболее слабое поле лигандов, значение 4,90 $\mu\text{в}$ близко к верхнему пределу для тетраэдрических комплексов. Рентгеноструктурное исследование комплексов Co^{II} показывает, что хотя при координационном числе шесть конфигурация вокруг Co^{II} является октаэдрической, во всех случаях имеется некоторое отклонение от правильного расположения⁷⁵.

б. Спин-спаренные комплексы. При обсуждении спин-спаренной конфигурации d^7 необходимо прежде всего различать те соединения, в которых наблюдается ожидаемый неспаренный электрон, от тех соединений, в которых он спарен с образованием связи металл — металл. Что касается парамагнитных производных, то они ограничены элементами первого переходного периода. Координационное число четыре наблюдается у некоторых комплексов Co^{II} , обычно при вынужденных конфигурациях, таких как во фталоцианиновых и порфириновых комплексах. Как и в случае конфигурации d^8 , координационное число пять осуществляется часто. Ряд примеров приведен в табл. 13. Во всех слу-

ТАБЛИЦА 13

Спин-спаренная конфигурация d^7

Координационное число	Cr^{-1}	Mn^0	Fe^{I}	Co^{IIa}	Ni^{IIIa}
4	—	—	—	$[\text{Co}(\text{Diars})_2]^{2+}$	—
5	—	$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^0$	$[\text{Fe}(\text{Diars})(\text{CO})_2\text{J}]^0$	$[\text{Co}(\text{PhNC})_5]^{2+}$	$\text{NiBr}_3(\text{Et}_3\text{P})_2$
6	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-6}$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^{\text{B}}$	—	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	$[\text{Ni}(\text{Diars})_2\text{Cl}_2]^+$

^a Эти элементы дают также спин-свободные комплексы (см. ниже).

^б Аналогичные комплексные анионы дают Mo и W.

^B Аналогичные соединения дают Tc⁰ и Re⁰.

чаях используются девять орбит, причем на одной из них находится неспаренный электрон. К сожалению, стереохимия ни одного из этих соединений не была определена. Основываясь на измерениях дипольных моментов, Йенсен и Нигаард⁷⁶ предположили, что соединение $\text{NiBr}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ имеет форму квадратной пирамиды, однако никаких рентгеноструктурных данных нет, и исследование затруднено тем, что комплекс чрезвычайно легко разлагается. Однако соединения $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{77}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Diars})\text{J}^{78}$ и $[\text{Co}(\text{RNC})_5]\text{X}^{66}$ устойчивы, и для них возможно детальное исследование. Особый интерес представляет парамагнитное соединение $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^0$. Если использо-

вать в качестве лиганда некоторые другие фосфины или диарсин, то можно получить производные, в которых сохраняется связь металл — металл. В этих соединениях конфигурация d^7 является только формальной, так как если мы рассматриваем связь Мп—Мп как настоящую ковалентную связь, тогда $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ является в действительности октаэдрическим комплексом с конфигурацией d^6 . Такое же координационное число шесть осуществляется в диамагнитном $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Наконец, известно несколько комплексов Co^{II} и Ni^{III} с координационным числом шесть например, $[\text{Co}(\text{NO})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{Diars})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Diars})_2\text{Cl}_2]^{+19}$. На основе теории кристаллического поля кажется вероятным, что в этих соединениях симметрия должна быть тетрагональной, однако никаких рентгеноструктурных данных нет.

Конфигурация d^6 (см. табл. 14). Эта конфигурация, особенно в спин-спаренном виде, осуществляется очень часто и не требует особых комментариев. Спин-свободные комплексы известны только для Co^{III} (например, K_3CoF_6) и Fe^{II} . Помимо октаэдрических соединений, двухвалентное железо дает тетраэдрические комплексы типа $2\text{A}^+[\text{FeX}_4]^{2-}$, где А может быть большим органическим катионом, а $\text{X}=\text{Cl}$, Br или I^{79} . Комплексный хлорид $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{As}][\text{FeCl}_4]$ изоморфен с соответствующим тетраэдрическим комплексом никеля. Магнитные моменты (5,43; 5,36 и 5,44 μB для хлорида, бромиды и иодида соответственно) выше, чем это можно ожидать для D -состояния, даже с учетом того факта, что спин-орбитальное взаимодействие должно увеличивать $\mu_{\text{эфф}}$ от чистого спинового значения 4,9 μB до примерно 5,2 μB (d^3, d^3 -распределение). Необходима дальнейшая работа по корреляции магнетизма, спектров и стереохимии этих комплексов. Комплексы с координационным числом четыре (вероятно, тетраэдрические) с R_3P и R_3As описаны также Нальдини⁸⁰; спин-спаренное (d^6) распределение особенно благоприятно для образования октаэдрических комплексов, для которых энергия стабилизации в кристаллическом поле равна $24 Dq$ (~ 150 ккал/моль) для $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Даже комплексный окисел LiCoO_2 является спин-спаренным⁸¹, и только ион F^- приводит к спин-свободному состоянию.

ТАБЛИЦА 14

Спин-спаренная конфигурация d^6

Координационное число	Cr^0	Mn^{I}	Fe^{II^a}	Co^{III^a}	Ni^{IV}
6	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{NiF}_6]^{2-}$
	Mo^0	Tc^{I}	Ru^{II}	Rh^{III}	Pd^{IV}
6	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	—	$[\text{RuCl}_2(\text{Diars})_2]^0$	$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{PdF}_6]^{2-}$
	W^0	Re^{I}	Os^{II}	Ir^{III^b}	Pt^{IV}
6	$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$	$[\text{OsCl}_2(\text{Diars})_2]^0$	$[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$

^a Эти элементы дают также спин-свободные комплексы (см. выше).

^b Известны, по-видимому, также комплексы с координационным числом семь IrCl_3 (хелат)₂.

Конфигурация d^6 , встречающаяся в нуль-, одно-, и двухвалентном состояниях, легко стабилизируется лигандами π -акцепторного типа. Четко определенных соединений нет только в случае Tc^{I} . Можно надеяться, что этот пробел будет восполнен в недалеком будущем⁸² *.

Малая молекулярная электропроводность некоторых комплексов общего типа $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{R}$ (R — бидентатный лиганд) в нитробензоле ин-

* Г. Кесц из Калифорнийского университета недавно сообщил о получении $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{J}$ и $[\text{Tc}(\text{CO})_4]_2$ (частное сообщение).

терпретируется Ливингстоном как доказательство координационного числа семь у атома Ir^{III} .

Конфигурация d^5 . Спин-свободное распределение с пятью неспаренными электронами встречается только у двухвалентного марганца и трехвалентного железа (см. табл. 15). Хотя лигандом является фтор, комплексный ион $[\text{Co}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ имеет спин-спаренную конфигурацию. Другим случаем, где возможно спин-свободное распределение, является Tc^{II} . Простые и сложные галогениды типа TcX_2 или $[\text{TcX}_4]^{2-}$ неизвестны, однако, соединение $[\text{Tc}(\text{диарсин})\text{X}_2]^0$ является определен-

ТАБЛИЦА 15

Спин-спаренная конфигурация d^5

Координационное число	V^0	Cr^{I}	Mn^{II^a}	Fe^{III^a}	Co^{IV}
6	$\text{V}(\text{CO})_6^2$ см. также $[\text{V}(\text{Dipy})_3]^0$	$[\text{Cr}(\text{RNC})_6]^+$	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{CoF}_6]^{2-}$
	Nb^0	Mo^{I}	Tc^{II}	Ru^{III}	Rh^{IV}
6	—	—	$[\text{TcCl}_2(\text{Diars})_2]^0$	$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{RhF}_6]^{2-}$
	Ta^0	W^{I}	Re^{II}	Cs^{III}	Ir^{IV}
6	—	—	$[\text{ReCl}_2(\text{Diars})_2]^0$	$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$

^a Эти элементы дают также спин-свободные комплексы (см. ниже).

но спин-спаренным (см. ниже) ⁸³. Спин-свободная конфигурация сферически симметрична и приводит к правильным тетраэдрическим комплексам, например $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$, и правильным октаэдрическим комплексам, например $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Строение первого из них вызывало некоторые сомнения, потому что использованный первоначально пиридиниевый катион мог привести как к комплексной кислоте Mn^{II} , т. е. $\text{H}_2[\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{Py}]$, так и к тетраэдрическому соединению $[\text{PyH}]_2 \cdot [\text{MnCl}_4]$. Использование таких катионов, как $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{As}]^+$ наряду со спектральным и рентгеноструктурным исследованием позволило установить, что зеленый $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является определенно тетраэдрическим ^{86, 84}.

Спин-спаренные соединения обнаруживают обычное поведение, причем высшие состояния окисления, например Co^{IV} , стабилизированы сильно электроотрицательными галогенами, в то время как низшее состояние окисления (V^0) осуществляется в соединениях с CO. Значительное внимание привлечено к карбонилу $\text{V}(\text{CO})_6$. О его получении было сообщено примерно в одно и то же время Пруеттом и Вайманом ⁸⁵ и Кальдераццо, Чини и Эрколи ⁸⁶. Однако в то время как первые считали его диамагнитным с формулой $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$, последние доказали, что он парамагнитен с одним неспаренным электроном. Представленные ими данные по молекулярному весу трудно интерпретировать, однако, едва ли можно сомневаться в том, что комплекс парамагнитен. На основе правила конфигурации инертного газа можно было бы ожидать, что более устойчивой формой должен быть димер. Это требует введения координационного числа семь для соединений с σ -связями в первом переходном периоде. Однако, если принять, что циклопентадиенильный ион образует три связи, тогда формальное координационное число ва-

надия составляет по крайней мере семь в $C_5H_5V(CO)_4$, а у титана даже восемь в $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$. Оновалентный хром стабилизируется бипиридилом и изоцианидами, но его карбонилгалогениды неизвестны. Вплоть до недавнего времени не было известно двухвалентное состояние для технеция, а ренийевые комплексы были плохо охарактеризованы. Хорошо охарактеризованные комплексы с диарсином с координационным числом шесть были получены недавно. Они имеют общую формулу $[M^{II}X_2(Diars)_2]^0$, где $M = Tc$ или Re и $X = Cl, Br$ или J . Исследованы их

ТАБЛИЦА 16
Координационные числа при электронных конфигурациях

Число несвязывающих d -электронов	Число испаренных электронов	Число имеющихся орбит* для образования связей	Примеры комплексов с σ -связями
0	0	9	$[Mo^V(CN)_8]^{3-}$, $[Re^{VI}(CN)_8]^{2-}$
1	1	8	$[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$, $[Re^VCl_4(Diars)_2]^+$
2	0	8	
	2	7	$[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$
3	1	7	$[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Mo^{III}Cl_2(Diars)_2]^+$
	3	6	$[Mo^{II}J_2(Diars)(CO)_3]^0$
4	0	7	$[Cr^{II}(CN)_6]^{4-}$
	2	6	$[Mn^{III}Cl_5]^{2-?}$
	4	5	$[MnCl_2Diars.H_2O]^+$

* Координационное число.

магнитные свойства и молекулярные веса. Рентгеноструктурные данные согласуются с предложенным строением. Эти соединения являются сильными восстановителями, причем легко окисляются в производные Tc^{III} и Re^{II} ^{83, 87}. Сообщалось о нескольких диамагнитных комплексах Re^{II} типа $ReCl_2 \cdot 2Py$ ⁸⁸, по-видимому, с координационным числом четыре. Необычное магнитное поведение и отсутствие физических данных для этих соединений делают бесполезными размышления об их строении*.

Конфигурации от d^0 до d^4 . Приведенные ниже замечания ограничены соединениями с необычными координационными числами, особенно семь или восемь. Некоторыми из наиболее старых примеров¹⁹ координационных чисел семь и восемь являются комплексные фториды Zr , Hf , Nb и Ta , например $[ZrF_7]^{3-}$ и $[TaF_8]^{3-}$. Хотя эти соединения содержат отдельные комплексные анионы, полярная природа связи металл — фтор делает вероятным, что межионные взаимодействия по меньшей мере сравнимы с внутриэлектронным отталкиванием (пар связей). Также несомненно, что координационное число определяется здесь больше размером, нежели доступными орбитами. Однако, используя лиганды σ -типа, которые благоприятствуют спин-спариванию, и используя все девять орбит можно приготовить много образцов устойчивых соединений с координационными числами семь и восемь, физические свойства которых могут быть исследованы при помощи ряда методов, не применимых к фторидам. Соответствующие лиганды включает CN^- , как в $[Mo(CN)_8]^{3-}$ и $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ⁸⁹, и смеси CO и диарсина с ионами галогенов, например $[Mo^{II}(диарсин)(CO)_3J_2]^{90}$. В табл. 16 приведены возможные координационные числа для различных электронных конфигу-

* В настоящее время строение этих соединений установлено и найдено, что они являются димерами со связью $Re-Re$ ⁹³ (Прим. перев.).

раций с примерами для каждой из них. Эта область исследована относительно мало, и в ней есть много интересных проблем. Так, если мы рассматриваем изоэлектронный ряд Mo^{IV} , Re^{V} и Os^{VI} , то известны хорошо охарактеризованные комплексы с координационным числом восемь для первых двух элементов (см. табл.), однако аналогичных производных Os^{VI} нет. Возможно, что в этот ряд может быть включен необычный карбонил-фторид платины $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{F}_8$ ⁹¹.

Наконец, следует сделать краткое замечание относительно частоты осуществления связи металл—металл в этой области периодической таблицы. Возможные объяснения диамагнетизма $\text{MoCl}_2(d^4)$, сводящиеся к образованию связи металл—металл в группировке $[\text{Mo}^{\text{IV}}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, были обсуждены Шелдоном ⁹². Аналогичный тип связи вероятен в ацетате хрома, в ионе $[\text{W}^{\text{IV}}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ с конфигурацией d^3 и в нескольких диамагнитных комплексах с конфигурацией d^2 .

ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Очевидно, что строение комплексов металлов с изоэлектронными конфигурациями является сходным, вследствие того, что различия степеней окисления не очень велики. Структурные изменения, особенно в координационном числе, происходят тогда, когда используются лиганды с большим различием в электроотрицательности и когда разность энергий орбит, требующихся для образования связей, становится значительной. Вообще влияние повышенной разности энергий орбит должно уменьшать предпочтительное координационное число.

В заключение желательно привлечь внимание к некоторым проблемам, которые требуют более интенсивного исследования.

1. Во-первых, необходимо лучшее понимание природы связи металл—лиганд в терминах экспериментально определяемых параметров. В особенности большой теоретической работы требует изучение соотношения между прочностью связи и свойствами иона металла, такими, как заряд, размер и электроотрицательность, и размер и поляризуемость лиганда. Нашей интерпретации даже кажущихся простых реакций, таких как замещение ионов фтора ионами иода и наоборот, была бы оказана значительная помощь, если бы мы знали больше относительно ковалентного характера этих связей и относительно заряда, переходящего на атом металла в связи металл—лиганд. Во-вторых, более детального изучения требует природа π -связей в комплексах. Необходимо лучшая картина этой связи и, где это возможно, критическая оценка условий.

2. Термодинамические данные по комплексам металлов, которые дают истинные теплоты реакции при образовании связи металл—лиганд, но не свободные энергии замещения одного лиганда другим, могут существенно помочь в достижении лучшего понимания прочности связей в комплексах.

3. Важную область для исследования представляют спектры и магнитные свойства комплексов и корреляции их со строением, особенно для более тяжелых переходных элементов. В особенности сейчас достигнута та стадия, когда можно успешно исследовать тонкие эффекты малых отклонений от правильных стереохимических расположений и изменение в спин-орбитальном взаимодействии вследствие перераспределения электронов между металлом и лигандом.

4. Крайне необходимо рентгеноструктурное изучение большего числа комплексных соединений. Значительный интерес представляет целеустремленное исследование комплексов в изоэлектронных рядах. Изменения в стереохимии с изменениями в электроотрицательности лиганда могут внести существенное добавление к нашему пониманию факторов, влияющих на строение комплексов металла. Наконец, мы достигли сейчас такого положения, когда возможно детальное изучение точных длин связей в соответствующих рядах комплексов, например, связи C—O в $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo} \cdot \text{Diars}(\text{CO})_4$ и $\text{Mo}(\text{Diars})_2(\text{CO})_2$, и это должно быть так же ценно в неорганической химии, как и соответствующее изучение полициклических углеводов в органической химии. Как ни были важны результаты рентгеновской кристаллографии в прошлом, ее целенаправленное приращение в будущем даже более необходимо и несомненно даст выдающиеся результаты.

5. Наконец, можно надеяться, что в ближайшем будущем станут доступными гораздо больше данных по энергетическим уровням атомов, особенно для более тяжелых атомов. Заслуживающих доверия значений потенциалов ионизации для этих тяжелых элементов мало, и они редко выходят за пределы первой или второй стадии ионизации. Будем надеяться, что одним из основных результатов этого обзора явится представление о большом значении подобной информации в коррелировании экспериментальных фактов в неорганической химии.

ЛИТЕРАТУРА *

1. Orgel, Dunitz, в книге *Advances in Inorganic and Nuclear Chemistry*, ed. Emeleus and Sharpe, Acad. Press New York, 1960, vol. II, стр. 1; см. также *Nature*, **179**, 462 (1957).
2. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New York, 1960, 3rd edn.
3. Allred, Hensley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 43 (1961); и цит. там литература.
4. Moore, *Atomic Energy Levels*, Nat. Bur. Standards (USA) Circular, **1952**, No 467, vol. II; **1958**, vol. III; см. также Finkelnburg, Humbach, *Naturwiss.*, **42**, 36 (1955); Lakatos, Bohus, Medgyesi, *Acta chim. Acad. hung.*, **21**, 203 (1959).
5. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw Hill, N. Y. 1960, 237.
6. George, McClure, в книге *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. Cotton. Interscience Publ. Inc., New York, 1959, Vol. I, стр. 381.
7. Pritchard, *Chem. Rev.*, **33**, 529 (1953).
8. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 1959, 2nd ed.
9. Сыркин, Дяткина, *Строение молекул и химическая связь*, Госхимиздат, 1946, стр. 55.
10. Edlén, *J. Chem. Phys.*, **33**, 98 (1960).
11. Chatt, Duncan, Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 343; см. также Owston, Partridge, Rowe, *Acta Cryst.*, **13**, 246 (1960).
12. Lewis, *Scient. Progr.*, **47**, 509 (1959).
13. Pauling, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1461.
14. Craig, Magnussen, *Disc. Faraday Soc.*, **26**, 116 (1958); *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4895.
15. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4186; см. также Jörgensen, Thesis, Copenhagen, 1957.
16. Cotton, Peacock, Wilkinson, *Nature*, **182**, 393 (1958).
17. Craig, частное сообщение, 1960.
18. Griffith, Orgel, *Quart. Rev.*, **11**, 381 (1957); Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1819 (1955).
19. Gillespie, Nyholm, *Quart. Rev.*, **11**, 339 (1957).
20. Helmholtz, Kruh, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1176 (1952); см. также Felsenfeld, *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 506 (1956); Morosen, Lingafelter, *Acta Cryst.*, **13**, 807 (1960).
21. Schäffer, Jörgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem., Spec. Suppl.*, **1958**, 143.
22. Craig, Maccoll, Nyholm, Orgel, Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 332.
23. Chatt, Hart, Там же, **1958**, 1474.
24. Abel, Bennett, Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2324.
25. Barraclough, Тезисы, Лондон, 1960.
26. Chatt, Hart, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1378, 2047.
27. Irving, Magnussen, Там же, **1956**, 1860.
28. Stammreich, Sala, Tavares, Krumholz, Behmoiras, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1482 (1960).
29. Nyholm, неопубл. работа, 1960.
30. Skinner, Sumner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 245 (1957).
31. Quill, *Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics*, McGraw Hill, New York, 1960.
32. Dreyer, Margrave, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1323 (1960).
33. Malatesta, Carriello, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 561 (1958); *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2323.
34. Skinner, частное сообщение, 1960.
35. Cotton, Fischer, Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 800 (1959).
36. Cromer, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 1388; см. также Linquist, *Acta Cryst.*, **10**, 29 (1957).
37. Blake, Calvin, Coates, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 396.
38. Cass, Coates, Hayter, *Chem. and Ind.*, **1954**, 1485; *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4007.
39. Turco, Panottoni, Frasson, *Ricerca sci.*, **29**, 40 (1959).
40. Hahn, Frank, *Ztschr. anorg. Chem.*, **278**, 340 (1955).
41. Coates, *Organo Metallic Compounds*, Methuen, London, 1960, 2nd ed.
42. Hieber, Kroder, Zahn, *Naturforsch.*, **15b**, 325 (1960).
43. Mills, частное сообщение, 1960.
44. Griffith, Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 295 (1958); Pfab, *Nast. Ztschr. Krist.*, **111**, 4 (1959).
45. Coulson, Valence, Oxford Univ. Press., 1952, стр. 205.

* В списке литературы отсутствуют инициалы авторов, так как они не указаны в английском тексте. (Прим. ред.)

46. Mills, Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 156.
47. Niekerk, Schoening, *Acta Cryst.*, **6**, 227 (1953); см. также Martin, Waterman, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1359, 2960 и цит. там литература; Ross, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1057 (1959).
48. Nortia, *Suomen Kem.*, **33**, 161 (1960).
49. Nyholm, Vallarino, неопубликованная работа, 1960.
50. Brackman, *Chem. Soc. Special Publ.*, **1959**, No. 13, стр. 128.
51. Morris, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 214 (1958).
52. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 183 (1955).
53. Bullen, *Nature*, **177**, 537 (1956).
54. Bullen, Mason, Pauling, *Nature*, **189**, 291 (1960).
55. Powell, Venanzi, *Proc. Chem. Soc.*, **1956**, 6.
56. Gill, Pauling, Nyholm, *Nature*, **182**, 168 (1958); Gill, Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3997.
57. Mabb's, Thesis, London, 1950.
58. Scaife, *Chem. Soc. Special Publ.* **1959**, No. 13, стр. 152.
59. Maki, *J. Chem. Phys.*, **28**, 162 (1958); **29**, 1129 (1959).
60. Cotton, Holm, *J. Chem. Phys.*, **31**, 788 (1959); см. также Bannister, Cotton, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1873, 1878.
61. Morris, Nyholm, цитировано в *Chem. Rev.*, **53**, 263 (1953); McCullough, Jones, Penneman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 286 (1960).
62. Reddy, Thesis, London, 1961.
63. Harris, Nyholm, Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4379.
64. Barclay, Nyholm, *Chem. and Ind.*, **1953**, 378; Parish, Thesis, London, 1959.
65. Mair, Powell, Henn, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 415.
66. Malatesta, см.⁵, стр. 283; см. также Vallarino, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1867; **1957**, 2287, 2473.
67. Godycki, Rundle, *Acta Cryst.*, **6**, 478 (1953); Rundle, *J. Phys. Chem.*, **61**, 45 (1957).
68. Yamada, Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 156 (1954); Yamada, Nakamura, Tsuchida, Там же, **30**, 953 (1957).
69. Sheline, Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1107 (1950); King, Lippincott, Там же, **78**, 4192 (1956); см. O'Dwyer, *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 144 (1958).
70. Cotton, Parish, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1440.
71. Harris, Nyholm, Stephenson, *Nature*, **177**, 1127 (1956); Harris, Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2061; см. также Harris, Reece, *Nature*, **182**, 1665 (1958).
72. Gill, Nyholm, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 88 (1961).
73. Cotton, Holm, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1168, 2979 (1960).
74. Figgis, Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 12; **1959**, 338.
75. См. например, Bullen, *Acta Cryst.*, **12**, 703 (1959).
76. Jensen, Nygaard, *Acta chem. scand.*, **3**, 474 (1949).
77. Hieber, Fryer, *Ber.*, **92**, 1765 (1959).
78. Nygam, Nyholm, Rao, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1397.
79. Gill, Неопубликованная работа, 1960; см. также⁵⁶.
80. Naldini, *Gazz. chim. ital.*, **90**, 391 (1960).
81. Cossec, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *Special Suppl.*, **1958**, стр. 483; см. также Bongers, Thesis, Leiden, 1957.
82. Chiswell, Livingstone, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3181.
83. Fergusson, Nyholm, *Chem. and Ind.*, **1960**, 347.
84. Buflagni, Dunn, *Nature*, **188**, 937 (1960).
85. Pruett, Wyman, *Chem. and Ind.*, **1960**, 119.
86. Galderazzo, Cini, Ercoli, *Chem. and Ind.*, **1960**, 934.
87. Gurtiss, Fergusson, Nyholm, *Chem. and Ind.*, **1958**, 625; Fergusson, Nyholm, Там же, стр. 1555.
88. Тронев, Бондин, *ДАН*, **86**, 87 (1952).
89. Hoard, Nordsieck, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2853 (1939).
90. Nigam, Nyholm, Stiddard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1806.
91. Sharpe, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 317.
92. Sheldon, *Nature*, **184**, 1210 (1959).
93. В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин, Тезисы IV Всесоюзн. совещ. по кристаллохимии, Москва, 1961; *Журн. структ. химии*, **4**, 55 (1963).