

УДК 541.49 : 541.571.53 : 546.73

**ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА**

B. E. Миронов

Изложены некоторые теоретические положения об образовании внешнесферных комплексных соединений (ВКС). Обсуждены различные подходы к изучению этих соединений. Приведены данные, показывающие необходимость учета упаковочного члена унитарно-кратических термодинамических функций ВКС. Рассмотрены методы и результаты исследования различных классов ВКС трехвалентного кобальта. Высказано предположение, что процесс образования ВКС переходных металлов протекает ступенчато за счет направленных сил. Этот процесс, как и внутрисферное взаимодействие проекает в соответствии с предельным и характеристическими координационными числами. Рассмотрены типы связи, за счет которых образуются ВКС. Библиография — 232 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 702 |
| 2. Некоторые общие сведения о внешнесферной координации | 703 |
| 3. Первые исследования внешнесферных комплексных соединений (ВКС) трехвалентного кобальта | 706 |
| 4. Два подхода к изучению ВКС трехвалентного кобальта | 707 |
| 5. Об учете упаковочного члена унитарно-кратических функций ВКС трехвалентного кобальта | 708 |
| 6. Методы изучения и некоторые общие особенности ВКС трехвалентного кобальта | 709 |
| 7. Комплексные соединения гексамминкобальта (III) | 711 |
| 8. Комплексные соединения <i>трист</i> -этилендиаминкобальта (III) | 714 |
| 9. Комплексные соединения ацидо- и аквопентамминкобальта (III) | 717 |
| 10. Комплексные соединения диацидотетрамминкобальта (III) | 719 |
| 11. Внешнесферное взаимодействие ацидокомплексов трехвалентного кобальта | 720 |
| 12. Некоторые представления о связи в ВКС трехвалентного кобальта | 721 |

1. Введение

Интерес к изучению внешнесферных комплексных соединений (ВКС) резко возрос в течение последних десяти лет. Это объясняется теми фактами, что процессы внешнесферной координации определяют механизм и скорость многих реакций, углубляют представления о катализе¹, дают неполную модель переходного состояния, открывают новые методы выделения, очистки и обнаружения ряда металлов^{2, 3}, а также оказывают значительное влияние на внутрисферное взаимодействие. Многие типы комплексных соединений существуют в водных растворах только благодаря внешнесферной ассоциации^{4, 5}. Недавно сформулирован⁶ ряд теоретических положений об образовании ВКС. Данные по термодинамике и структуре ВКС Co^{III} сыграли важную роль в формулировке этих положений, однако в литературе до сих пор нет обзорных работ по ВКС Co^{III} .

Настоящая статья представляет собой попытку обобщения и критического рассмотрения опубликованных данных, а также результатов исследований автора обзора с сотрудниками по ВКС Co^{III} .

Наиболее часто встречаются комплексные соединения двух- и трехвалентного кобальта³. Большинство комплексов Co^{III} характеризуется малой скоростью электролитической диссоциации внутренней сферы и постоянным координационным числом, равным шести^{7, 8}. Эти соединения имеют октаэдрическую конфигурацию.

Почти все комплексные соединения Co^{II} лабильны. Их координационное число равно четырем или шести⁹.

В настоящий момент ВКС Co^{III} изучены наиболее подробно по сравнению с аналогичными соединениями других металлов. Такое положение объясняется частично инертностью внутренней сферы комплексов Co^{III} и лабильностью ВКС. Медленная скорость диссоциации внутренней сферы позволила изучать ВКС Co^{III} многими методами, используемыми для исследования лабильной внутрисферной координации¹⁰, а также применять новейшие эффективные методы, как, например, изучение спектров кругового диахроизма¹¹. ВКС ряда других металлов, таких как хром, платина, родий, иридий и т. д., часто обладают преимуществами, указанными при описании свойств соединений Co^{III} , но по разным причинам⁵ эти комплексы не были предметом систематических исследований.

Изучение ВКС Co^{II} затруднено высокой лабильностью внутренней сферы этого иона, однако методы ИК-спектров^{12, 13}, спектров комбинационного рассеяния¹⁴ и электронных спектров^{15–18} позволяют исследовать образование ВКС в таких или близких по свойствам системах. Наиболее перспективным способом изучения ВКС Co^{II} является сочетание термодинамических методов и электронной спектроскопии^{15–17}. Методы исследования ВКС, предложенные в наших предыдущих работах^{4, 5, 19–27}, также пригодны для изучения аналогичных соединений Co^{II} .

2. Некоторые общие сведения о внешнесферной координации

Все насыщенные, согласно теории Вернера, комплексные соединения обладают способностью к внешнесферному взаимодействию. Однако сформулированные в настоящий момент теоретические положения об образовании ВКС⁶ справедливы для соединений переходных металлов, лантанидов и, вероятно, актинидов. Ионы других металлов обладают способностью к внешнесферной ассоциации, но наличие внешнесферной координации для них не доказано. Наоборот, изучение внешнесферного взаимодействия у ионов с заполненными d -орбиталами указывает на отсутствие ступенчатой внешнесферной координации²⁸.

Многочисленные литературные данные показывают^{5, 6, 29–47}, что способность переходных металлов к взаимодействию определяется главной и побочной валентностями, а также дополнительными специфическими силами, действие которых направлено к фиксируемым положениям в пространстве. Природа этих сил определяется природой вернеровских комплексных соединений, выступающих в качестве центральных групп ВКС. Направленное действие дополнительных сил определяет стереохимию второй координационной сферы.

Процессы образования ВКС, как и внутрисферное взаимодействие, протекают ступенчато и характеризуются уменьшением прочности связи между внешнесферными лигандами и внутренней сферой с переходом от n -го к $n+1$ -му лиганду внешней сферы. Иногда наблюдались отклонения от такого правила^{4, 5}. Это имело место при наложении на внешнесферное взаимодействие внутрисферной координации или при изменении коэффициентов активности взаимодействующих и образующихся ионов. Аналогичные отклонения могут быть связаны и с особенностями геометрической конфигурации внешней координационной сферы.

Внешнесферное взаимодействие, подобно внутрисферному комплексообразованию, характеризуется предельным и характеристическим координационными числами⁶. Внутрисферные комплексы октаэдрической конфигурации имеют предельные координационные числа внешней сферы 8 и 12, а характеристические числа 2 и 4. Особенно большое количество октаэдрических внутрисферных комплексов Co^{III} координирует четыре внешнесферных лиганда^{30, 38–42, 45, 46}. Мало данных о ВКС, центральными ионами которых являются вернеровские комплексы с конфигурацией тетраэдра и квадрата. По теоретическим соображениям⁶ можно считать, что комплексы тетраэдрической конфигурации имеют предельные координационные числа внешней сферы 4 и 6, а характеристическое число 4. Координационные числа внешней сферы у комплексов с конфигурацией квадрата, по-видимому, равны 2 и 4.

Заряд, размер, геометрическая конфигурация, тип внутрисферного лиганда и электронное состояние вернеровского комплекса, а также природа среды, температура и давление определяют устойчивость, структуру и число присоединенных лигандов у ВКС. Однако заряд и размеры внутрисферных комплексов не влияют на величины координационных чисел ВКС. Эти характеристики оказывают большое влияние на изменения термодинамических функций в ходе внешнесферной координации⁴. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды и рост электроакцепторных свойств внутрисферного комплекса обычно повышают устойчивость ВКС.

Местами контакта внешнесферных лигандов с внутрисферным комплексом служат точки с наиболее эффективными зарядами взаимодействующих частиц. Середины ребер или граней октаэдрических и тетраэдрических комплексов и реакционноспособные атомы внутрисферных лигандов^{31, 43, 44, 47}, не вовлеченные во внутрисферное взаимодействие, часто осуществляют наиболее тесную связь в ВКС.

Сравнение данных об устойчивости типичных ионных пар и триплетов с устойчивостью типичных координационных ВКС показывает⁵ заметное различие между этими двумя группами ассоциатов. Это различие состоит в величине характеристического координационного числа. Последнее у типичных ионных пар и триплетов равно единице.

Насыщенные, согласно теории Вернера, комплексные катионы обладают значительно большей способностью к внешнесферной координации, чем комплексные анионы⁵. Последние редко образуют устойчивые ВКС, выступая в них в роли центральной группы. Комплексные, так же как и простые анионы, обладают ярко выраженной способностью присоединяться к центральным группам в качестве лигандов. Это объясняется склонностью любых анионов проявлять электронодонорные свойства при отсутствии заметных электроакцепторных свойств.

Взаимодействие ионов с молекулами воды или другого сильно полярного растворителя приводит к образованию вокруг ионов трех концентрических сфер^{48–50}, поэтому общую концентрацию (C_M) условно свободного иона M можно выразить⁵¹ в виде равенства

$$C_M = \sum_{n=0}^N \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} ([MS_n]S_{n_1}S_{n_2}) \quad (1)$$

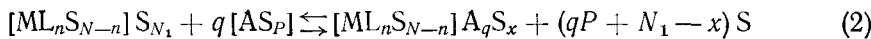
где N , N_1 и N_2 — максимальные числа молекул растворителя S соответственно в первой, второй и третьей сольватных сферах иона M . Квадратные скобки в этом равенстве ограничивают первую сольватную сферу, символы веществ в круглых скобках означают равновесные концентрации этих веществ. Заряды ионов для простоты написания опущены.

Первая сольватная оболочка рассматриваемого ассоциата у многих ионов тождественна вернеровской координационной сфере^{52–58}. Вторая сольватная оболочка ассоциата характеризуется меньшей упорядоченностью структуры растворителя, чем упорядоченность чистого растворителя. Связь молекул растворителя второй сферы с ионом М обычно осуществляется через молекулы первой оболочки, но при этом $N_1 > N$ ⁵⁹. Состояние молекул растворителя в третьей сольватной оболочке принципиально не отличается от состояния в чистом растворителе, а $N_2 \gg N_1$.

Внутрисферное комплексообразование в растворе представляет собой процесс замещения молекул растворителя в вернеровской координационной сфере центрального иона на любые лиганды, отличные от молекул растворителя⁶⁰. Такой процесс всегда сопровождается возникновением непосредственной связи центрального иона с лигандом.

Внешнесферное комплексообразование предлагают^{61, 62} рассматривать как процесс замещения молекул растворителя во второй сфере ассоциата, обладающего составом, выраженным формулой (1). Такой процесс сопровождается возникновением связей центрального иона М с внешнесферным лигандом А через внутрисферный лиганд L и вторичным взаимодействием М с А за счет переноса заряда от А на разрыхляющие орбитали ML_n ³⁵.

Образование последовательного ряда ВКС центральной группы $[ML_nS_{N-n}]$ можно представить разновесием реакции



где $q = 1, 2, 3, \dots$. Указанное написание реакции (2) справедливо, если присоединение каждого внешнесферного лиганда сопровождается отщеплением от $[ML_nS_{N-n}]S_{N_1}$ любого числа молекул растворителя.

Если внешнесферное комплексообразование протекает в растворах с высокой концентрацией инертных солей, то наряду с молекулами растворителя в ходе реакции (2) происходит отщепление от центральной группы одного или нескольких ионов инертной соли. Указанное положение наблюдалось на практике³⁰.

Константа равновесия реакции (2), ω_{nq} , связана с константой устойчивости ω_{nq} образующегося внешнесферного комплекса $[ML_nS_{N-n}]A_qS_x$ уравнением

$$\omega_{nq} = \omega_{nq} \cdot (S)^{x-N_1-qP} \quad (3)$$

если коэффициенты активности всех компонентов равновесия (2) постоянны и условно равны единице.

Константы равновесия реакции (2) и подобных процессов, выраженные в мольной или моляльной шкале, состоят из унитарной части, характеризующей природу взаимодействующих реагентов, и из упаковочной или кратической части, определяемой числом взаимодействующих частиц⁶³. Упаковочный член равновесия (2) равен $(S)^{x-N_1-qP}$.

Еще Бьеррум указывал⁶⁴ на необходимость корректировки констант равновесия на упаковочный член. Подобное положение отмечалось и в других работах^{65, 66}.

Герни рассмотрел⁶³ проблему стандартных состояний для изучения растворов, исходя из разделения общего изменения энтропии на унитарную и упаковочную части. Различие стандартных состояний для растворителя (чистый растворитель) и растворенного вещества (гипотетический или реальный раствор) заставляет учитывать наличие двух составляющих констант равновесия, изменений изобарно-изотермических потен-

циалов и изменений энтропии. Только использование шкалы мольных долей уничтожает асимметрию в выборе стандартных состояний для растворителя и раствора, однако этот способ выражения концентраций практически не удобен⁶⁷.

Интересно отметить, что корректировка констант образования ВКС на упаковочный член позволяет уничтожить многие противоречия в данных о стабильности этих соединений³⁰. К сожалению, в литературе очень мало данных, необходимых для такой корректировки термодинамических функций как внутрисферных комплексов, так и, тем более, ВКС.

Изменение энталпии при комплексообразовании в растворах является функцией унитарной, если эта функция определена из данных термохимических измерений. Величина упаковочного члена изменяется с температурой, поэтому изменения энталпии, вычисленные из температурной зависимости констант равновесия, могут принципиально отличаться от значений, полученных из термохимических измерений.

3. Первые исследования ВКС трехвалентного кобальта

Первые исследования ВКС Co^{III} в растворах были выполнены Бrintцингером еще в 1935 г.^{38, 39, 68}. Автор отмечает³⁸ необходимость различия двух видов комплексных соединений: сравнительно простых комплексов, как гексамминкобальтихлорид, пентамиаквокобальтибромид и т. д., и более сложных соединений, где в роли центрального иона или лиганда выступают насыщенные, по теории Вернера, комплексы. Роль центрального иона в сложных комплексах, по мнению Бrintцингера³³, могут выполнять любые комплексные катионы и анионы, поэтому сложных комплексов существует много больше, чем простых. Перечисленные положения работ Бrintцингера верны и в свете современных исследований. Необходимо внести только одно уточнение, а именно, что комплексные анионы мало склонны выступать в роли координационного центра ВКС по сравнению с комплексными катионами.

Бrintцингер доказывал^{38, 39, 68} образование большого числа ВКС методом диялиза, а также по движению ионов к аноду и катоду под действием электрического тока.

Ошибочность данных о молекулярном весе ВКС, найденных методом диялиза, была предметом критики^{7, 29}. Действительно, этот метод непригоден для точного определения числа молекул воды или другого растворителя в различных сольватных сферах ассоциата, состав которого представлен формулой (1)²⁹, но он часто позволяет определять молекулярные веса комплексных ионов⁶⁹ и внешнесферных ассоциатов³⁹ с достаточной степенью надежности⁷⁰. К тому же, правильность данных Бrintцингера о движении гексамминкобальти-ионов к аноду в присутствии избытка внешнесферных анионов-лигандов не вызывает сомнения⁷⁰, а критики работ рассматриваемой серии, к сожалению, этого не учили.

Все первые исследования ВКС Co^{III} показывают, что в $2M$ растворах нитрата натрия гексаммин-, трисэтилендиамин-, различные пентамминацидо- и тетраммидиацидокомплексы Co^{III} заметно не взаимодействуют с нитрат-ионом⁶⁹. Однако в $2 M$ растворах сульфата аммония, в $1,5 M$ растворах оксалата калия³⁸, в $0,5 M$ растворах ферроцианида калия⁶⁸ и $1,5 M$ растворах дифосфата калия³⁹ все перечисленные выше и ряд других простых и смешанных комплексов Co^{III} образуют ВКС с

координационным числом, равным четырем, если внешнесферные лигандаы реагируют как монодентатные. Кобальт в указанных растворах, сразу же после их приготовления, под действием постоянного электрического тока движется к аноду. Таким образом, уже первые исследования ВКС Co^{III} однозначно указывают на присоединение во внешней сфере нескольких анионов-лигандов.

Присоединение к комплексам CoL_n^{3+} даже первого гексацианоферроат-иона приводит к образованию отрицательно заряженного ассоциата. Следовательно, дальнейшее присоединение внешнесферных лигандов не может происходить за счет электростатических сил. Аналогичные положения встречаются и в других системах. Однако, многие исследователи до сих пор считают, что взаимодействие между комплексными и внешнесферными ионами в водных растворах практически отсутствует²⁹, либо может быть объяснено^{7, 8, 67, 71} в рамках теории электростатического взаимодействия.

Результаты работ Бринтингера и других первых исследований ВКС Co^{III} подробно обсуждались в ряде монографий^{7, 72, 73}.

4. Два подхода к изучению ВКС трехвалентного кобальта

Наши работы показали^{4, 5, 74–77}, что ассоциация любых ионов и в любых растворителях может быть охарактеризована количественно на основе закона действия масс (ЗДМ). Знание истинного состава взаимодействующих и образующихся частиц необходимо для такого описания. Отсюда вытекает, что и ассоциация насыщенных, по теории Вернера, комплексов с ионами внешней сферы является процессом, подчиняющимся ЗДМ. Справедливость такого положения подтверждают многочисленные исследования⁵.

Ряд авторов считает^{78–82}, что диссоциацию комплексов в водных растворах на комплексный и внешнесферный ионы следует характеризовать формальными значениями коэффициентов активности. Существует мнение, что крупные комплексные ионы менее склонны к ассоциации, чем простые ионы. Известен также ряд возражений^{83–86} против применения ЗДМ для количественной характеристики ассоциационных взаимодействий с участием комплексных ионов. Однако новые работы по измерению осмотических коэффициентов и коэффициентов активности гексаммин- и пентаминацидокомплексов Co^{III} опровергают^{87–91} указания на целесообразность характеристики внешнесферного взаимодействия с помощью коэффициентов активности комплексных солей. Данные этих работ подтверждают мнение, высказанное автором настоящего обзора еще более десяти лет назад⁹², и создают второй подход к изучению ВКС с расчетом констант ЗДМ на основе определяемых коэффициентов активности. Первый подход к изучению ВКС состоит в прямом определении изменений термодинамических функций в ходе реакций внешнесферного взаимодействия.

Сильная зависимость констант образования ВКС от концентрации комплексных солей наблюдалась⁸¹ в старых работах по измерениям коэффициентов активности. Новые исследования^{87–90} показали, что при правильном подходе к расчету констант внешнесферной ассоциации по коэффициентам активности константы остаются постоянными в широком диапазоне концентраций различных солей. К тому же, было обнаружено, что коэффициенты активности многочисленных ацидопентамминкобалти-солей значительно ниже, чем у простых электролитов аналогичного типа и не проходят через минимум даже в растворах с концентрациями $\sim 2,5 \text{ M}$.

В настоящий момент разработаны^{87–91} весьма удобные методы вычисления термодинамических функций монолигандных ВКС на основе осмотических коэффициентов и коэффициентов активности. Эти методы применялись при изучении ВКС Co^{III} .

5. Об учете упаковочного члена унитарно-кратических функций ВКС трехвалентного кобальта

Основным стандартным состоянием для изучения ступенчатой внешнесферной координации являются растворы с высокой и постоянной по величине ионной средой, поддерживаемой с помощью инертных солей. Исследование в растворах с переменными ионными силами не может дать точных значений термодинамических характеристик ВКС, так как нет путей нахождения коэффициентов активности отдельных ионов (особенно комплексных) в растворах с высокими концентрациями ионов-лигандов, где образуется большинство ВКС.

Термодинамические функции ВКС, стандартизованные растворами с различными постоянными по величине ионными силами, могут быть пересчитаны на растворы с нулевой ионной силой^{93–97}, но при таких пересчетах часто возникают различные осложнения^{98–99}. Так, например³⁰, гексамминкобальти-ион в водных растворах с концентрациями перхлорат-ионов $\sim 0,1 \text{ г-ион/л}$ образует с последними ассоциаты, в которых перхлорат-ионы, вероятно, отделены от комплексного иона молекулами воды. Расположение ионов ClO_4^- в третьем слое ассоциата, состав которого представлен формулой (1), подтверждается отсутствием заметного влияния перхлорат-ионов на электронные спектры гексамминкобальта (III) и спектры кругового диахроизма (+)-трикс-этилендиаминкобальта (III)³². Образование ВКС Co^{III} в водных растворах перхлоратов лития или натрия сопровождается частичным отщеплением от условно свободной центральной группы одного или нескольких перхлорат-ионов^{30, 100}, что требует введения в унитарно-кратические значения термодинамических функций ВКС поправки на упаковочный эффект. Недавно нами разработан³⁰ ориентировочный способ введения такой поправки. Интересно отметить, что повышение температуры от 25 до 45° резко снижало величину кратического члена изменения термодинамических функций при образовании галогенидных комплексов гексамминкобальта (III).

Введение поправки на упаковочный эффект вытекает из данных многих работ^{41, 101–104}. Например, показано¹⁰², что хлоропентамминкобальти-ион образует с перхлорат-ионом, который обычно принимают за инертный, более устойчивые ассоциаты, чем с нитрат-, хлорид-, азид- и ацетат-ионами. Электрофоретическое исследование показало^{103, 104}, что комплексы кобальта с тремя молекулами этилендиамина, 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина также взаимодействуют с перхлорат-ионом сильнее, чем с рядом других однозарядных ионов.

Особенно яркий пример необходимости учета упаковочного члена вытекает из работы Ларссона⁴¹, который изучал ассоциацию *транс*-диродано-бис-этилендиаминкобальта (III) с роданид-ионами в 3 M водных растворах смеси перхлората и роданида натрия при 20° методом ионного обмена. Расчеты, проведенные без поправки на упаковочный член, привели к обнаружению только монолигандного комплекса с константой устойчивости, равной 0,30. Такое значение константы не давало возможности описать различные свойства исследованной системы. Применение метода экстракции позволило Ларссону изучить перхлоратные ассоциаты *транс*-диродано-бис-этилендиаминкобальта (III) и ввести поправку на упаковочный член. После введения поправки оказалось, что в системе образуются три роданидных комплекса, общие константы устойчивости которых равны 1,42, 0,88 и 0,30.

6. Методы изучения и некоторые общие особенности ВКС трехвалентного кобальта

В настоящее время можно считать доказанным, что все координационно-насыщенные комплексные катионы Co^{III} обладают способностью к ступенчатой координации во внешней сфере различных анионов^{30, 32}, а также молекул^{93, 105–108}, обладающих электронодонорными свойствами. Процесс внешнесферной координации лигандов внутрисферными комплексами Co^{III} сопровождается повышением интенсивности в электронных спектрах полос переноса заряда^{109, 110} и в равной мере отражается на результатах термодинамических исследований ВКС³⁰.

Значительный вклад в доказательство наличия внешнесферной координации комплексами Co^{III} внесло изучение присоединения седьмой молекулы амиака^{107, 108}, внешнесферных молекул этилендиамина^{93, 105} и ряда других лигандов^{30, 44, 47}. Исследования показали, что значения ступенчатых констант внешнесферного взаимодействия не зависят от метода определения, а отношения их логарифмов дают закономерные величины статистического и лиганд-эффектов²⁹ при использовании правильных значений предельных координационных чисел второй сферы⁶.

Интересные данные о ступенчатом образовании ВКС Co^{III} получены при изучении спектров кругового дихроизма^{30–32, 35, 36, 45, 46, 111–113}, так как этот метод свободен от многих недостатков, свойственных обычной электронной спектроскопии и дисперсии оптического вращения¹¹. Высокая чувствительность спектров кругового дихроизма и разный знак молярных коэффициентов дихроичного поглощения на последовательных ступенях внешнесферной координации дали возможность точного изучения ступенчатого внешнесферного взаимодействия.

Особенно тщательно были изучены спектры кругового дихроизма селенинных комплексов (+)-*трис*-этilenдиаминкобальта (III). Результаты, полученные в работах Ларссона³¹, хорошо согласовывались с нашими данными⁴⁵, однако константы устойчивости, вычисленные в указанных работах^{31, 45}, были необъяснимо велики^{30, 114}. Такой факт объяснили наличием нескольких конформаций у (+)-*трис*-этilenдиаминкобальта (III)¹¹⁴. К тому же, в настоящее время ясно³⁰, что данные о дихроичном поглощении нельзя всегда использовать для одновременного определения констант устойчивости и молярных коэффициентов дихроичного поглощения, ибо последние могут быть равны нулю, что сильно исказит значения констант устойчивости. Несмотря на указанные ограничения, изучение спектров кругового дихроизма в сочетании с данными термодинамических методов дает четкое представление о стереохимии и связях в ВКС Co^{III} и ряда других металлов^{111, 115}.

Стабильность большого ряда ацидо-ВКС Co^{III} в разбавленных водных и неводных растворах с переменными ионными силами изучали методом электропроводности^{10, 116–119}. Константы устойчивости, вычисленные по данным этого метода, обычно стандартизованы растворами с нулевой ионной силой. Измерение электропроводности применяли для определения термодинамических функций только монолигандных ВКС.

Наиболее часто для изучения ВКС Co^{III} использовалась электронная спектроскопия^{120–131}, данные которой позволяли вычислять константы устойчивости (первые, реже вторые) и ориентировочно решать вопрос о природе внешнесферных координационных связей.

Ряд исследований термодинамики ВКС Co^{III} выполнен методом растворимости^{30, 97–100, 132–136}. Измеряли растворимость малорастворимых иодатов^{133–135}, перхлоратов^{97–100}, феррицианидов¹³⁶ и других солей гекса- или пентамминатов Co^{III} в растворах с различными концентрациями

внешнесферных лигандов. В других работах¹³³ изучали растворимость малорастворимых солей, содержащих внешнесферные лиганды, в зависимости от концентрации внутрисферных комплексов Co^{III} .

Значительный вклад в термодинамику Co^{III} внесли исследования кинетики реакций комплексообразования^{61, 62, 102, 137–142} и различные варианты потенциометрического метода^{30, 135, 143, 144}. ВКС с анионами слабых кислот изучали^{120, 135, 144} методом рН-метрии. Весьма полезным и перспективным в исследовании ВКС Co^{III} оказалось использование окислительно-восстановительных потенциалов системы $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}$ ^{30, 143}. Менее удобно применение электродов, обратимых относительно анионов-внешнесферных лигандов, ибо большинство ВКС обладает сравнительно низкой устойчивостью, а следовательно, равновесные и общие концентрации лигандов оказываются почти равными.

В работах по ВКС различных металлов обычно измеряли э. д. с. цепей с переносом ионов. Условно-диффузионные потенциалы таких цепей в точных исследованиях определяли экспериментально^{28, 30, 145}, но чаще вычисляли по уравнению Хендersona. Последний способ нахождения диффузионных потенциалов не надежен^{28, 30}, при изучении малоустойчивых комплексных соединений. Цепи без переноса ионов до сих пор не использованы при изучении ВКС, хотя такой подход, по-видимому¹⁴⁶, может быть весьма полезным.

Известны единичные работы по ВКС Co^{III} , выполненные методом экстракции^{34, 41}, ионного обмена^{40, 41} и электрофореза^{103, 104}.

Интересные данные о ВКС Cr^{III} ^{147, 148} и Fe^{III} ¹⁴⁹ были получены методом ядерного резонанса. Недавно этот метод применили и для изучения ВКС Co^{II} ^{44, 150}.

Несколько систем со ступенчатыми ВКС Co^{III} исследованы поляриметрическим методом^{33, 35, 42, 136}. Изучали соединения *трист*-диаминов Co^{II} . В результате исследований был определен состав и вычислены константы ступенчатой внешнесферной координации, а также показано отсутствие различия в склонности к образованию ВКС рацемата и право- или левовращающего изомера³⁰. Однако константы устойчивости, найденные из поляриметрических измерений, часто неточны¹¹⁴, а активные в оптическом отношении внешнесферные лиганды по-разному взаимодействуют с право- и левовращающими изомерами¹⁵¹.

ИК-спектроскопические исследования привели к ряду выводов о природе химической связи в ВКС Co и к решению вопроса об относительной устойчивости этих комплексов^{152–154}. Однако необходимо отметить, что применимость метода ИК-спектроскопии при изучении ВКС ограничена, а в случае разбавленных растворов этот метод и вовсе не применим. Аналогично обстоит дело и в случае спектров комбинационного рассеяния света.

Полезными для изучения ВКС Co^{III} оказались полярографический^{155–163} и амперометрический¹⁶⁴ методы. Сдвиги потенциала полуволны или изменения диффузионного тока¹⁵⁹ при добавлении к комплексам Co^{III} внешнесферных лигандов измеряли с использованием этих методов.

Дано¹⁶⁵ теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности использования метода хронопотенциометрического перехода для изучения ВКС Co^{III} .

Показана перспективность изопиостического^{87–91} и термохимического^{30, 93, 105, 166, 167} методов.

До сих пор в литературе отсутствуют данные о термодинамических функциях ВКС Co^{III} с координационным числом внешней сферы больше единицы, при стандартизации функций растворами с нулевой ионной

силой. Возможно, что современные методы пересчета термодинамических функций от одних стандартных состояний к другим позволяют восполнить указанный пробел^{168–170}.

7. Комплексные соединения гексамминкобальта (III)

Опубликовано^{10, 41, 71, 95–100, 103, 104, 106, 116, 123, 171–177} много данных о стабильности монолигандных ВКС, где центральной группой является гексамминкобальти-ион, однако изменения энталпии и энтропии в ходе образования этих соединений не определены с достаточной надежностью; образование же полилигандных комплексов изучено только в отдельных работах^{34, 41, 100, 104}.

Достижением в исследовании комплексов гексамминкобальта (III) является доказательство образования внешнесферного хелатного цикла. Это было показано¹⁷⁵ на основе изучения УФ-спектров и спектров кругового дихроизма раствора гексамминкобальти-перхлората при наличии в растворе избытка диэтил-(+)-тартрат-ионов. Появление новой полосы поглощения в спектре этой системы около 3000 Å приписано переносу заряда от внешнесферного лиганда к комплексному иону и *d*—*d*-электронному переходу.

Противоречивость литературных данных о стабильности монолигандных (особенно хлоридных и бромидных) комплексов гексамминкобальта (III) служила предметом нескольких дискуссий^{4, 5, 40, 100, 126}. Причины этих дискуссий рассмотрены в ранее опубликованных работах^{4, 40, 98}.

Значение некоторых термодинамических функций ряда комплексов гексамминкобальта (III) с различными анионами определены с достаточной для сопоставления между собой степенью надежности. Эти данные показывают, что устойчивость монолигандных ассоциатов рассматриваемого катиона увеличивается по следующему ряду анионов: лактат¹³⁴, роданид¹³⁴, гидроксил¹³⁷, иодид⁹⁷, азид⁹⁷, бромид⁹⁷, хлорид⁹⁷, тартарт¹³⁴, малонат¹³⁴, сульфат⁹⁵, сульфит¹²⁴, тиосульфат¹⁷⁴, фторид³⁰, оксалат¹⁰, трифосфат¹¹⁹ и тетрафосфат-ионы¹¹⁹. Величина логарифма константы устойчивости в этом ряду возрастает от 0,68 до 4,44 при 25° и нулевой ионной силе водных растворов. Рассматриваемый ряд позволяет считать, что повышение заряда и уменьшение размеров внешнесферных лигандов почти всегда приводит к увеличению устойчивости ВКС. От указанного факта есть только несколько отклонений. Так, например, положение в ряду гидроксильного иона. Учет заряда и размера последнего заставляет предполагать более высокую стабильность гидроксокомплекса, чем показывают литературные данные¹³⁷. Причинами отклонения могут быть специфика гидратации или ассоциации иона OH[–], либо ошибка эксперимента. Весьма противоречивы результаты количественного изучения стабильности сульфатных, сульфитных и тиосульфатных комплексов гексамминкобальта (III)¹⁰.

Отклонение от положения в ряду устойчивости монолигандных ассоциатов гексамминкобальта (III) могут вызывать водородные связи между внешнесферным лигандом и внутрисферной молекулой амиака, которые накладываются на эффект заряда и радиуса лиганда. Однако изучение ИК-спектров и, в частности, частоты колебания связи N—H, указывает¹⁷⁷ на отсутствие заметного вклада водородных связей даже в образование фторидных комплексов гексамминкобальта (III). Этот факт возможно связан с нелинейностью группировки Co—N—H. Существенная водородная связь, возникающая при линейной структуре N—M—A, где A — внешнесферный лиганд, приводит^{178, 179} к максимальному удалению A от кобальта и четко отражается на частоте N—H, но последняя

иногда может и не изменяться при возникновении нелинейной группировки N—H—A. Следовательно, вывод¹⁷⁷ об отсутствии водородной связи в комплексах гексамминкобальта (III) нуждается в дополнительном подтверждении, тем более, что у ВКС, содержащих *тристриптониум*, диаммин-*бис*-этилендиамин- и дихлоро-*бис*-этилендиаминкобальти-ионы, водородная связь обнаружена⁴⁴ при изучении протонного магнитного резонанса.

Закономерное уменьшение энタルпии и энтропии наблюдается⁹⁷ в ряду внешнесферных лигандов: хлорид-, бромид-, иодид- и азид-ионы при взаимодействии их с гексамминкобальти-катионом.

Образование хлоридных⁹⁷ и, вероятно, фторидных³⁰ комплексов гексамминкобальта (III) сопровождается увеличением энтропии. Изменение энталпии препятствует образованию моногалогенидных комплексов рассматриваемого катиона в растворах с низкими ионными силами. Величина энталпийного препятствия уменьшается с увеличением размера галогенид-ионов, но при этом энтропийный вклад уменьшается еще сильнее. Такое положение приводит к уменьшению устойчивости ВКС по ряду лигандов: фторид-, хлорид, бромид-, иодид-ионы, причем логарифмы констант устойчивости изменяются обратно пропорционально кристаллографическим радиусам галогенид-ионов¹⁸⁰.

Моноазидный комплекс гексамминкобальта (III), в отличие от моногалогенидных, образуется благодаря уменьшению энталпии при незначительном влиянии энтропийного фактора⁹⁷. Сульфатный и тиосульфатный комплексы формируются за счет возрастания энтропии при небольшом энталпийном препятствии^{95, 174}.

Глубокие выводы по значениям изменений энталпии и энтропии комплексов гексамминкобальта (III) в настоящий момент невозможны, так как эти величины не являются точными, поскольку вычислены по константам ассоциации, определенным при двух или трех температурах. Непосредственные термохимические исследования^{30, 100} подтверждают такое положение.

Ошибки определения констант устойчивости ВКС гексамминкобальта и родственных ионов можно оценивать по девяти работам^{95, 119, 125, 134, 157, 159, 166, 181, 182}, выполненным в период с 1930 по 1967 год. В этих работах была вычислена константа ассоциации $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ с сульфат-ионом в водных растворах с нулевой ионной силой при 25°. Среднее значение логарифма указанной константы равно 3,30. Ошибка определения составляет приблизительно 6%. Однако снижение величины константы ассоциации обычно увеличивает ошибку определения.

Образование полилигандных комплексов гексамминкобальта (III) показано в работах Бrintцингера^{38, 39, 68}, а также подтверждено за последние годы на примерах сульфатных⁴⁰, галогенидных^{40, 100}, роданидных¹¹⁰, тиосульфатных⁴⁰, карбонатных¹¹⁰, салицилатных⁴⁰, аммиачных¹⁰⁸ и акво-соединений¹⁷³. Большинство данных о полилигандных комплексах получено методом ионного обмена⁴⁰, экстракции³⁴, растворимости^{100, 108}, спектрофотометрии¹¹⁰ и по изучению адиабатической сжимаемости растворов с помощью ультразвукового интерферометра¹⁷³. Почти все эти данные носят качественный или полукачественный характер. Стого количественных исследований полилигандных комплексов до сих пор не проводилось. Однако можно заметить, что гексамминкобальт (III) образует комплексные анионы с координационным числом внешней сферы, равным четырем^{38, 39}. Устойчивость этих комплексов, судя по данным об анионном обмене, уменьшается⁴⁰ по рядам внешнесферных лигандов: иодид-, бромид-, хлорид-, фторид- и тиосульфат-, сульфат-ионы. Приведенные ряды обратны ряду, по которому меняется

стабильность монолигандных ассоциатов¹⁰. Обращение ряда устойчивости ВКС Co^{III} на высоких ступенях координации является следствием большого энтропийного вклада в процесс присоединения первого внешнесферного лиганда⁹⁵. Естественно предположить, что энталпийный член мало меняется с ростом порядкового номера лиганда внешней сферы, а энтропийный член при этом может уменьшаться. Отсюда понятно наличие обращенного ряда стабильности высших ВКС Co^{III} .

Обращенный ряд стабильности ВКС обратен ряду, вытекающему из предположения чисто электростатических взаимодействий. Степень образования высших ВКС растет с увеличением поляризуемости лигандов, что связано³⁵ с переносом заряда от комплексного иона к внешнесферному лиганду. Это хорошо согласуется с данными электронной спектроскопии¹¹⁰.

Определение на опыте предельного координационного числа ВКС затруднено их низкой устойчивостью, хотя применение экстракции нейводными растворителями облегчает решение такой задачи. Так, при изучении экстракции циклогексаноном показано⁴¹, что гексамминкобальтий-ион координирует, вероятно, восемь салицилат-ионов. Этот факт согласуется с теоретическими положениями о внешнесферной координации⁶.

Установлено¹⁸³, что четвертый хлорид-ион присоединяется к гексамминкобальту (III) в 7 M водных растворах хлористого водорода, ибо в этих условиях кривая растворимости гексамминкобальти-хлорида проходит через минимум. Отсюда константа присоединения четвертого хлорид-иона равна $\sim 0,1$.

Интересно отметить, что гексамминкобальти-ион присоединяет в водных растворах столько же молекул воды, что и ионы CoL_3^{3+} , где L — этилендиамин, пропилендиамин, trimетилендиамин и диэтилентриамин. Следовательно, все указанные комплексы имеют одинаковую по составу внешнюю сферу.

Определение изменения объема раствора при ассоциации гексамминкобальта (III) с первым сульфат-ионом¹⁸⁴ показало, что объем изменяется почти так же, как и при переходе аквопентамминкобальта (III) в сульфопентамминкобальт (III). Отсюда вытекает, что дилатометрическое различие внутри- и внешнесферных комплексов возможно не всегда.

Несколько работ посвящено изучению влияния давления на образование хлоридных и сульфатных комплексов гексамминкобальта (III)^{117, 118}. Исследования проводили методом электропроводности. На примере хлоридных комплексов обнаружено, что константа образования монолигандного ассоциата проходит через минимум при давлении $\sim 400 \text{ кг}/\text{см}^2$ и температуре 25°. Расчеты по уравнению Вант-Гоффа указали, что при давлениях 300 и 500 $\text{кг}/\text{см}^2$ изменения объема равны 17 и 13 $\text{см}^3/\text{моль}$. Эти величины состоят из изменения объема самих ионов и изменения объема гидратирующего растворителя. Первый тип изменений доминирует при низких давлениях, а второй — при высоких, когда диэлектрическая проницаемость воды растет с повышением давления.

Ассоциация гексамминкобальта исследована¹¹⁸ в сульфатных растворах при 25—40° и давлениях 1—600 атм. Обнаружено, что процесс ассоциации сопровождается небольшим положительным изменением энталпии при давлениях ниже 200 атм и обратным по знаку энталпийным эффектом при давлениях выше 400 атм. Взаимодействие сопровождается увеличением объема и энтропии системы, причем, повышение давления и температуры заметно уменьшает вклад энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала. Это связано¹¹⁸ с уменьшением диэлектрической проницаемости воды.

Изучение ИК-спектров свежеприготовленных водных растворов солей гексамминcobальта (III) в присутствии избытка сульфата натрия показало¹² наличие небольшого внешнесферного взаимодействия. Сульфат-ион в ходе этого процесса, по-видимому, координировался как монодентатный лиганд.

Интересные данные по внешнесферному взаимодействию получены¹⁷² при сопоставлении результатов методов электропроводности и УФ-спектроскопии. Было обнаружено, что константы образования монолигандных комплексов гексамминcobальта (III) с хлорид-, бромид-, иодид- и сульфат-ионами, вычисленные по данным метода электропроводности, значительно выше, чем величины, вытекающие из УФ-спектроскопии. Расчеты указанных констант проводили с допущением об образовании только монолигандных ассоциатов. Пренебрежение образованием билигандных комплексов, или ассоциатов с использованием третьего слоя сольватата, представленного формулой (!), объясняет обнаруженное различие. Об использовании третьей сферы свидетельствует практическое равенство констант присоединения к гексамминcobальту (III) перхлорат-, хлорид- и иодид-ионов¹⁷², хотя перхлорат-ионы не влияют на УФ-спектры.

По данным метода растворимости сделан вывод¹⁰⁸, что гексамминcobальти-ион образует в водных растворах комплексы с ацетоном. Эти соединения, по-видимому, аналогичны кетонным комплексам актинидов¹⁸⁵. Неизвестно, можно ли рассматривать такие комплексы как продукты внешнесферной координации, ибо трудно провести различие между типичным внешнесферным комплексообразованием и сольватацией, приводящей к образованию второй сольватной сферы. Дополнительные исследования необходимы для изучения взаимодействия комплексов Co^{III} с различными молекулами.

8. Комплексные соединения *тристри-этилендиамин cobальта* (III)

Результаты изучения внешнесферного взаимодействия *тристри-этилендиамин cobальти-иона* с различными анионами методами потенциометрии³⁰, калориметрии³⁰ и спектроскопии^{31–36, 40–46} представляют основную часть опытных данных о ВКС *тристри-диаминатов* Co^{III}.

Спектры кругового дилюзма (+)-*тристри-этилендиамин cobальта* (III) практически не изменяются в присутствии перхлорат-, хлорат-, нитрит-, нитрат-, борат- и тетраборат-ионов^{32, 43, 113}. Этот факт указывает на отсутствие измеримых количеств ВКС. Перечисленные ионы взаимодействуют с *тристри-этилендиамин cobальтом* (III), занимая третью координационную сферу.

Галогенид-, псевдогалогенид-, сульфат-, сульфит-, тиосульфат-, селенит-, теллурид-, фосфат-, фосфит-, гипофосфит-, арсенат-, арсенит-, гексафторарсенат-, ферроцианид-, карбонат-, оксалат-, малонат-, сукцинат-, малеат-, фумарат-, тартрат-, лактат-, формиат-, ацетат-, пропионат-, диэтилдитокарбамат- и бинзолгексакарбоксилат-ионы оказывают существенное влияние на спектр кругового дилюзма водного раствора (+)-*тристри-этилендиамин cobальти-перхлората*. Влияние проявляется^{32, 45} в изменении вращательных сил (*R*), измеряемых площадью соответствующих полос кругового дилюзма — E_a при 4900 Å и A_2 — при 4300 Å. Все анионы, влияющие на спектр кругового дилюзма, образуют типичные ВКС.

Сила вращения низкочастотной компоненты E_a понижается, а высокочастотной A_2 увеличивается при низких концентрациях анионов. При высоких концентрациях эти изменения становятся обратными, заставляя предполагать^{31, 32, 35–37, 45, 46}, что разные по составу ВКС с различ-

кими спектрами кругового дихроизма образуются при изменении концентрации внешнесферных лигандов. Правильность такого предположения подтверждают тщательные потенциометрические и термохимические исследования³⁰. Э. д. с. $\text{Co}^{\text{III}} - \text{Co}^{\text{II}}$ электродов использовались в потенциометрических опытах. Диффузионные потенциалы изученных цепей определялись экспериментально^{28, 30}. Отдельные опыты проводили по известной методике^{4, 5, 186–188} для определения изменения коэффициентов активности за счет замены инертных ионов ClO_4^- на анионы-лиганды в растворах с высокими и постоянными по величине ионными средами, поддерживаемыми перхлоратом лития или натрия. Поправки на обнаруженные изменения коэффициентов активности вводили в опытные данные. Теплоты образования вычисляли по результатам термохимических измерений и константам устойчивости, найденным по данным потенциометрического метода и по растворимости *трикс*-этилендиаминкобальтиперхлората. Некоторая часть результатов рассматриваемого исследования сведена в табл. 1. Данные этой таблицы показывают, что сульфат-, карбонат-, тиосульфат-, сульфит-, селенит- и теллурит-ионы образуют ряд

ТАБЛИЦА 1

Значения ступенчатых изменений термодинамических функций при образовании ВКС типа $[\text{Coen}_3] \text{A}_n^{3-2n}$ в 3 N растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4, \text{A})$ при 25°

| Ионы-лиганды | Значения n | x_n | ΔH_n , ккал/г-ион | ΔS_n , энтр. ед. |
|-----------------|--------------|-------|---------------------------|--------------------------|
| Сульфат-ионы | 1 | 3,6 | 1,7 | 8,5 |
| | 2 | 1,4 | 0,80 | 3,5 |
| | 3 | 0,40 | 0,40 | -0,5 |
| Карбонат-ионы | 1 | 2,9 | 1,2 | 6,0 |
| | 2 | 1,4 | 0,30 | 2,0 |
| | 3 | 0,40 | 0 | -2,0 |
| Тиосульфат-ионы | 1 | 5,3 | 0,80 | 6,0 |
| | 2 | 1,7 | 0,40 | 2,5 |
| | 3 | 1,0 | 0,20 | 1,0 |
| | 4 | 0,50 | 0 | -1,5 |
| Сульфит-ионы | 1 | 4,4 | 1,9 | 9,0 |
| | 2 | 1,5 | 1,0 | 4,0 |
| | 3 | 0,85 | 0,50 | 2,0 |
| | 4 | 0,40 | 0 | -2,0 |
| Селенит-ионы | 1 | 3,6 | 1,4 | 7,0 |
| | 2 | 1,4 | 0,40 | 2,0 |
| | 3 | 0,70 | -0,20 | 0 |
| | 4 | 0,30 | 0 | -2,0 |
| Теллурит-ионы | 1 | 2,0 | 1,1 | 5,0 |
| | 2 | 1,1 | 0,50 | 1,0 |
| | 3 | 0,50 | 0 | -2,0 |

ВКС, в которых роль центрального иона выполняет *трикс*-этилендиаминкобальти-катион. Значения констант образования ВКС, найденные по данным методов растворимости, потенциометрии и калориметрии соглашаются между собой на всех ступенях внешнесферной координации. Ошибки определения констант, приведенных в табл. 1, увеличиваются с ростом величины n как и у внутрисферных комплексов.

Системы, в которых исследование проводили вплоть до высоких концентраций анионов-лигандов, могли быть охарактеризованы с точностью ошибок эксперимента четырьмя ВКС. Это хорошо согласуется с данными ранее рассмотренных в обзоре работ, а также указывает на характеристическое координационное число четыре. Значения ступенчатых

констант устойчивости, изменений энタルпии и энтропии на всех ступенях внешнесферной координации и у всех изученных комплексов закономерно уменьшаются с ростом координационного числа или, точнее, с увеличением порядкового номера, присоединяющегося лиганда (табл. 1)

Замена внешнесферных лигандов по рядам: сульфат-, сульфит-, тиосульфат- и теллурит-, селенит-, сульфит-ионы повышает стабильность ВКС на всех ступенях координации (табл. 1). Значения изменений энталпии и энтропии в первом из приведенных рядов изменяются менее закономерно, чем константы устойчивости, однако во втором ряду составляющие изобарно-изотермического потенциала меняются почти так же закономерно, как и константы устойчивости. Наличие рассматриваемых рядов указывает на важную роль в процессе образования ВКС электростатических взаимодействий.

Сульфат-ионы обладают меньшей способностью к внешнесферной ассоциации, чем сульфит-ионы. Этот факт связан с наличием у сульфит-ионов свободных электронов³². Аналогичное соотношение в устойчивости обнаружено у селенатных и селенитных комплексов *трис*-этилендиаминкобальта (III)³².

Образование большинства ВКС происходит за счет возрастания энтропии при наличии энталпийного препятствия (табл. 1). Увеличение порядкового номера присоединяемого лиганда снижает величину энтропийной составляющей. Присоединение третьего двухзарядного лиганда к *трис*-этилендиаминкобальту (III) происходит с отрицательным или небольшим положительным изменением энтропии. Четвертый лиганд всегда присоединяется с отрицательным значением энтропийной составляющей. Указанный факт объясняется отсутствием в третьей сфере ассоциата, состав которого представлен формулой (1) перхлоратных анионов при наличии во второй сфере двух ионов-лигандов, приведенных в табл. 1.

На примере ряда ВКС, у которых центральным ионом является (+)-*трис*-этилендиаминкобалт (III), установлено^{30, 35, 45}, что спектры кругового дихроизма характеризуются обратными по знаку изменениями вращательных сил на четных и нечетных ступенях внешнесферной координации. Относительно вращательных сил свободного комплексного иона величина $R[A_2]$ увеличивалась, а величина $R[E_a]$ уменьшалась при образовании ВКС с нечетным n . В то же время эти изменения были обратными по знаку на четных ступенях внешнесферной координации. Так, при $n=2$ величины $R[A_2]$ и $R[E_a]$ не отличались от аналогичных характеристик свободного (+)-*трис*-этилендиаминкобалта (III). Рассматриваемые факты показывают, что элементы симметрии теряются на нечетных ступенях внешнесферной координации и полностью (при $n=2$) или частично (при $n=4$) восстанавливаются у ВКС с четным значением n . Такое положение однозначно свидетельствует об образовании ВКС за счет сил, направленных к фиксируемым положениям в пространстве.

Электронные переходы $d-d$ -типа в октаэдрических комплексах Co^{III} запрещены правилом отбора. Отклонения от этого правила появляются³¹ у (+)-*трис*-диаминатов Co^{III} из-за потери центра симметрии. Увеличение отклонений происходит при образовании ассимметричной внешней координационной сферы.

Электростатические силы благоприятствуют центросимметричному линейному окружению внутрисферных комплексов при образовании билигандных ВКС. Тетраэдрическая конфигурация внешней сферы более благоприятна с точки зрения электростатики у тетраглигандных ВКС, чем плоско-квадратное окружение внутренней сферы внешнесферными лигандами. Увеличение поляризуемости ионов также может влиять на

структуры внешней сферы. Дополнительные исследования необходимы для решения вопроса о геометрических конфигурациях внешней сферы.

Небольшие частотные сдвиги в спектрах кругового дихроизма *тристиаминатов* Co^{III} за счет образования ВКС по сравнению со сдвигами за счет внутрисферного взаимодействия заставляют предполагать, что внешнесферная координация оказывает незначительное прямое влияние на *d*-электронные орбитали Co^{III} . Это влияние совсем не проявляется в видимой области обычных спектров¹⁸⁹.

Появление полос в спектрах кругового дихроизма благодаря межионному электронному переходу от внешнесферного лиганда к комплексному иону подтверждает, что ионы, образующие ВКС, проявляют взаимную ориентацию. Наиболее близкое и вероятное приближение внешнесферных лигандов к их координационному центру определяется многими причинами, в том числе и стерическими факторами^{32, 43}. С таких позиций рассмотрен вопрос о конфигурации монофосфатного комплекса *тристилендиаминкобальта* (III). Интересные выводы сделаны и из результатов изучения взаимодействия этого центрального иона ВКС с полианионами¹¹². Последние очень сильно влияют на спектры кругового дихроизма *тристилендиаминкобальта* (III).

Опубликовано^{96, 116, 120, 161, 190, 191} много данных об устойчивости монолигандных комплексов *тристилендиамин-* и, реже, *тристилендиаминкобальта* (III). Большинство этих данных относится к сильно разбавленным водным растворам. В таких условиях увеличение размера *тристиаминатных* и внешнесферных ионов и уменьшение заряда последних понижает устойчивость ВКС. Изменение устойчивости в основном укладывается в ряд, приведенный в разделе 7 настоящего обзора для ассоциатов *гексаминкобальта* (III)^{30, 192}.

Показано¹⁹¹, что введение в воду диоксана резко повышает стабильность комплексов *тристиаминкобальта* с ионами OH^- , но введение тяжелой воды существенного эффекта не оказывает.

Данные протонного магнитного резонанса⁴⁴ однозначно указывают на образование второй координационной сферы вокруг *тристилендиаминкобальта* (III) в различных растворителях. Внешнесферная координация резко увеличивает энергию активации конформационных превращений внутренней сферы.

Вопрос о стабильности комплексов CoL_3^{3+} , где $L = 2,2'$ -дипиридил и 1,10-фенантролин, с различными лигандами, по известным в настоящий момент данным, может быть решен только качественно. Изучение этих ВКС методом электрофореза^{103, 104} и потенциометрии¹⁹³ позволяет предполагать, что замена $2,2'$ -дипиридила на 1,10-фенантролин понижает устойчивость ВКС Co^{III} .

Термохимическое исследование ассоциатов *тристилендиаминкобальта* с галогенид-ионами показывает, что в ряду внешнесферных лигандов: фторид-, хлорид-, бромид-, иодид-ионы при образовании ВКС происходит резкое уменьшение энтропийного вклада и снижение энタルпийного препятствия. Так как энталпия меняется меньше, а образование ВКС идет с увеличением энтропии, то устойчивость монолигандных ассоциатов в приведенном ряду уменьшается³⁰.

9. Комплексные соединения ацидо- и аквопентамминкобальта (III)

Взаимодействие ацидо- и аквопентамминкобальта (III) с различными анионами изучали методами растворимости^{102, 194}, спектрофотометрическим^{95, 123, 127, 195}, pH-метрическим^{135, 195}, кинетическим¹⁰² и изопиестническим^{87–91}. Наиболее полно исследовано образование комплексов хло-

ропентамминкобальта (III). Константы ассоциации определяли по растворимости иодата этого комплекса, рН-метрическим и кинетическим методами^{102, 135}, результаты которых согласуются в пределах 5—30 %. Стабильность монолигандных комплексов хлоропентамминкобальта возрастает по следующему ряду внешнесферных анионов: ацетат-, хлорид-, нитрат-, азид-, перхлорат-, гликолят-, сукцинат-, малат-, тартрат-, малонат-, сульфат-, малеат-, фталат-ионы. Этот ряд не соответствует электростатическим характеристикам внешнесферных лигандов, однако из имеющихся данных видно^{102, 135}, что переход от однозарядных к двухзарядным анионам заметно повышает устойчивость ВКС. Константы присоединения сульфат- и сукцинат-ионов к хлоропентамминкобальту совпадают с аналогичными характеристиками двухвалентных никеля, цинка, кобальта, марганца, кадмия и меди¹⁹⁶. Все указанные металлы с этими лигандами, вероятно, образуют комплексы в основном внешнесферного характера. Это подтверждают исследования^{17, 18}.

Данные табл. 2 показывают, что устойчивость моносульфатных комплексов ацидопентамминкобальти-иона понижается с уменьшением за-

ТАБЛИЦА 2

Логарифмы констант устойчивости ВКС типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}] \text{SO}_4^{2-2}$
при 25° в $0,1 \text{ M}$ растворах NaClO_4 по данным полярографического метода¹⁵⁷

| L | lg ω_1 | L | lg ω_1 | L | lg ω_1 | L | lg ω_1 |
|----------------------|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------|---------------|
| NH_3 | 2,1 | NO_2^- | 1,7 | N_3^- | 1,2 | F^- | 1,85 |
| H_2O | 1,9 | CH_3COO^- | 1,65 | SO_4^{2-} | 1,0 | — | — |

ряда последнего, однако стабильность ВКС остается высокой при $\text{L}=\text{F}^-$, который имеет малый размер. Заметное влияние на устойчивость ВКС оказывает и природа лигандов с равным зарядом. Этот вопрос должен быть предметом подробных исследований.

Измерения показали⁸⁷⁻⁹¹, что коэффициенты активности нитратов, галогенидов и перхлоратов ацидопентамминкобальта (III) почти равны в растворах с концентрациями ниже $0,1 \text{ M}$, но при повышении концентрации заметно снижаются по ряду внешнесферных лигандов: хлорид-, бромид-, иодид-, нитрат-ионы и мало меняются с заменой внутрисферных анионов. Высказано мнение⁸⁸, что, судя по коэффициентам активности, устойчивость ВКС нельзя объяснить кулоновским взаимодействием.

Константы устойчивости монолигандных комплексов ацидопентамминкобальта (III) были вычислены по коэффициентам активности различных солей последнего^{88, 90}. Значения этих констант оставались постоянными при изменении концентрации солей в 10—20 раз. Сравнение устойчивости ВКС проводили по константам, стандартизованным растворами с ионной силой, равной 0,1. Это сравнение показало, что устойчивость нитратных, иодидных и бромидных комплексов ацидопентамминкобальта (III) увеличивается с ростом размера комплексного иона, а устойчивость хлоридных комплексов меняется в обратном направлении. Замена *транс*-изомера нитроаммин-бис-этилендиаминкобальта (III) на *цис*-изомер приводила к повышению устойчивости галогенидных ВКС. Это связано с наличием у *цис*-изомера более высокого дипольного момента, чем у симметричного *транс*-изомера. Мало склонные к поляризации нитрат-ионы в равной степени взаимодействовали с *цис*- и *транс*-изомерами.

Замещение у ацидопентамминкобальта (III) четырех молекул аммиака на две молекулы этилендиамина заметно снижало стабильность ВКС. Это, вероятно, связано с вкладом во внешнесферное взаимодействие дисперсионных сил⁹².

Спектрофотометрический метод использован для изучения акватации пентамминкобальта (III), содержащего во внутренней сфере сульфат-ион, и образования моносульфатного комплекса аквопентамминкобальта (III)^{95, 122, 123}. Было установлено, что равновесие акватации с образованием ВКС сдвинуто в сторону последнего. Этому способствовало изменение энталпии при небольшом энтропийном препятствии. Аналогичное равновесие с фосфат-ионом, в отличие от сульфат-иона, сильно сдвинуто в сторону внутрисферного комплекса¹⁹⁷.

Выведены уравнения влияния ионной силы на устойчивость моносульфатных комплексов аквопентаммин- и гексамминкобальта (III)⁹⁵. Вид этих уравнений указывает, что упаковочный член констант устойчивости, по-видимому, передается коэффициентом, стоящим в знаменателе перед корнем из величины ионной силы исследованного раствора.

Хроматный комплекс аквопентамминкобальта (III) был изучен спектрофотометрическим и pH-метрическим методами¹⁹⁵. Как изменение энталпии, так и изменение энтропии способствуют образованию этого ВКС. Это приводит к высокому значению константы образования ($3,07 \cdot 10^5$).

10. Комплексные соединения диацидотетрамминкобальта (III)

Комплексные соединения диацидотетрамминкобальта (III) были предметом значительного числа исследований^{41, 93, 105, 128, 129, 131, 150, 198–211}. В основном изучены галогенидные, роданидные и сульфатные ассоциаты дихлоро-, хлоробromo- и диродано-бис-этилендиаминкобальта. Значительная часть исследований этих ВКС проведена в неводных растворителях. Ступенчатая внешнесферная координация ионами диацидотетрамминкобальта показана только в нескольких работах^{41, 140}, но недавно была однозначно обоснована⁴⁷.

Сочетание данных об анионном обмене и экстракции привело к указанию на образование трех роданидных комплексов катионом диродано-бис-этилендиаминкобальта (III) в 3,0 M водных растворах смеси перхлората и роданида натрия. Результаты изучения кинетики замещения ионов внутренней сферы диацидо-бис-этилендиаминкобальта (III) удалось объяснить только ступенчатой внешнесферной координацией⁴⁷.

Спектрофотометрическое исследование^{198, 199} взаимодействия цис- и транс-дихлоро-бис-этилендиаминкобальта (III) с хлорид- и ацетат-ионами в метанольных растворах привело авторов к выводу⁷¹, что только цис-изомер образует внешнесферные ассоциаты. Недавно была доказана²⁰³ ошибочность такого вывода. Удалось показать, что транс-изомер также образует внешнесферные комплексы, но менее прочные, чем цис-соединение, обладающее высоким дипольным моментом. Низкое значение вычисленной по опытным данным константы ассоциации транс-изомера связано также с пренебрежением ассоциацией хлорид-иона и катиона, с которым вводился в раствор лиганд²⁰⁷.

Термохимический^{93, 105} и спектрофотометрический^{128, 137, 202} методы применяли для изучения ассоциации цис- и транс-дихлоро-, хлоробromo- и хлородиметилформамидкобальта (III) с галогенидными ионами в N,N-диметилформамиде (ДМФ), диметилсульфоксиде (ДМСО) и N,N-диметилацетамиде (DMA). Ранее такую ассоциацию изучали полуколичественно кинетическим методом^{138, 140}. Было обнаружено, что увеличение

размера галогенид-ионов обычно снижает константу образования ВКС, однако константы не являются линейной функцией кристаллографического радиуса галогенид-ионов. Так, константы присоединения бромид- и иодид-ионов к *цис*-дихлоро-*бис*-этилендиаминкобальту (III) почти равны. Это указывает на значительный вклад в образование ВКС переноса заряда с лиганда на центральную группу¹⁹⁹.

Изменение энタルпии при внешнесферной ассоциации происходит из-за образования ВКС и десольватации взаимодействующих частиц. Малое значение изменения энタルпии при образовании хлорида хлородиметилформамида-*бис*-этилендиаминкобальта (III) указывает²⁰², что энергия десольватации немного выше энергии ассоциации.

Бромид-ионы сольватированы в ДМФ сильнее хлорид-ионов²¹², поэтому образование ВКС с бромид-ионов сопровождается большим возрастанием энтропии, чем образование хлоридных комплексов²⁰².

Присоединение второго хлорид-иона к *цис*-дихлоро-*бис*-этилендиаминкобальту (III), в отличие от первого хлорид-иона, протекает за счет уменьшения энタルпии и сопровождается уменьшением энтропии²⁰².

Увеличение заряда, уменьшение размера и переход от *транс*- к *цис*-изомерам рассматриваемых комплексов почти всегда повышает стабильность ВКС. Замена растворителей по ряду: ДМФ, ДМА, ДМСО снижает устойчивость большинства ВКС. Это снижение коррелируется с диэлектрическими проницаемостями растворителей^{213, 214}.

Расстояния среднего сближения ионов в ВКС были вычислены^{93, 199} по константам устойчивости в ДМА, ДМФ и ДМСО. Эти расстояния были меньше, чем размер свободного комплексного иона. Такое положение объяснено^{93, 105} образованием ВКС не только за счет электростатических сил. Отсутствие вклада кулоновского взаимодействия в образование билигандных ВКС диацидотетрамминкобальта (III) подтверждается и ступенчатыми термодинамическими функциями²⁰² образующихся комплексов²¹⁵. Наличие водородных связей между вернеровским комплексом и внешнесферными ионами или молекулами подтверждено изучением протонного магнитного резонанса в системах, содержащих дихлоро-*бис*-этилендиаминкобальти-ионы^{44, 150}.

ВКС с катионом диацидотетрамминового типа (на основе изучения кинетики) была приписана тетрагонально-пирамидальная структура²⁰⁴, однако это положение нуждается в подтверждении.

11. Внешнесферное взаимодействие ацидокомплексов трехвалентного кобальта

Ацидокомплексы Co^{III} , как и любые простые и комплексные анионы, обычно выполняют роль лигандов. Внешнесферные ассоциаты ацидокомплексов Co^{III} с катионами, склонными к образованию ковалентных связей, часто переходят в гетеромногоядерные комплексы^{164, 216}, либо имеют промежуточный характер между последними и ионными парами.

В настоящий момент подробно исследовано^{217–219} взаимодействие только гексацианокобальти-иона с катионами щелочных металлов²¹⁷, редкоземельных элементов²¹⁹, кадмия²¹⁸, а также с гексаммин- и *трист*-этилендиаминкобальтом (III)²¹⁸ в водных²¹⁷, смешанных²¹⁹ и неводных растворителях.

Подробное рассмотрение внешнесферных ассоциатов ацидокомплексов Co^{III} не входит в задачу настоящего обзора, так как образование таких соединений не характеризует способность Co^{III} к формированию внешней координационной сферы.

12. Некоторые представления о связи в ВКС трехвалентного кобальта

Многочисленные литературные данные, рассмотренные в настоящем обзоре, показывают, что образование ВКС Co^{III} , так же как и ВКС других переходных металлов, нельзя объяснить только электростатическими силами. Вклад водородных связей⁴⁴ вряд ли всегда достаточен, чтобы препятствовать расталкиванию одноименных по знаку и несущих высокие заряды комплексного и внешнесферных ионов.

Тип связи в ВКС Co^{III} часто зависит от структуры внутренней сферы^{32, 220}.

Существование полос переноса заряда в УФ-спектрах ВКС Co^{III} указывает^{109, 110} на наличие донорно-акцепторных электронных взаимодействий, так же как у молекулярных комплексов бензола с иодом и других подобных соединений^{221, 222}. Показано²²³, что электрон переходит от легко окисляющихся внешнесферных лигандов к связанному в комплекс центральному атому Co^{III} , переведя его почти в типичное двухвалентное состояние. Это указывает на возможность возникновения дативной связи, при образовании которой электрон от внешнесферного лиганда переходит на низшие свободные орбитали внутрисферного комплекса. Такой механизм присоединения обозначают символом *a* и передают схемой $\text{M} + \text{A} = \text{M}^{\delta-} \cdot \text{A}^{\delta+}$, где символом М обозначен внутрисферный комплекс с любым зарядом, А — внешнесферный лиганд, а знаки заряда: $\delta-$ и $\delta+$ у продуктов реакции характеризуют перераспределение электронов в ходе образования ВКС. Типичным примером механизма *a* является образование моноиода гексамминкобальта¹⁰⁹.

Устойчивость связи четвертых (и далее) внешнесферных галогенид-ионов с катионом гексамминкобальта (III) увеличивается с ростом размера внешнесферного лиганда⁵. Это явление связывают с «твёрдостью» (по терминологии Пирсона²²⁴) центральной группы ВКС и интерпретируют²²⁵ как указание на $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие. Можно предполагать, что при таком типе связи электроны с заполненных орбиталей гексамминкобальта (III) смещаются к крупным галогенид-ионам или другим внешнесферным лигандам. Такой тип связи в ВКС обозначают символом *b* и передают схемой $\text{M} + \text{A} = \text{M}^{\delta+} \cdot \text{A}^{\delta-}$.

Механизм *a* повышает заполнение электронами разрыхляющих орбиталей внутрисферных комплексов и вызывает лабилизацию внутрисферных связей²²⁶, что проявляется в повышении реакционной способности комплексов Co^{III} .

Типы связи в ВКС, передаваемые схемами *a* и *b*, являются предельными. Существование промежуточных типов связи не вызывает сомнения. Это подтверждают данные по растворимости комплексов Co^{III} — неэлектролитов в водно-солевых растворах²²⁷. Объяснение указанных данных было дано в рамках образования ВКС³⁰. Кроме того решающую роль в образовании ВКС может играть прочность сольватных оболочек реагирующих и образующихся ионов и молекул.

Известно^{4, 228}, что аквокомплексы Co^{III} и Cr^{III} менее склонны к внешнесферному взаимодействию с небольшими однозарядными анионами, чем аналогичные соединения с аммиаком и этилендиамином. Это различие объясняли⁷¹ высоким положительным зарядом на периферии внутрисферных комплексов, лиганды которых имеют большее число протонов. Однако надо учсть⁸⁸, что гидратированные катионы могут входить в структуру, образованную молекулами воды. Такое вхождение затрудняет близкий контакт с анионами. Амминатные комплексы Co^{III} медленнее и менееочно, чем аквосоединения, связываются с водой второй сферы, что облегчает их внешнесферное взаимодействие с другими ли-

гандами. К тому же, крупные комплексные ионы входят в структуру растворителя, создавая виадины²²⁹, размер которых позволяет находиться в них внешнесферным лигандам небольшого размера. Крупные и имеющие высокий заряд лиганды образуют с аквокомплексами более устойчивые ассоциаты, чем с амминатными соединениями, ибо связь протонов воды с кислородом оксианионов прочнее, чем аналогичная связь с protonами амминов²³⁰.

Определенную роль в образовании ВКС могут играть дисперсионные силы. Именно этот тип сил приводит⁸⁸ к повышению устойчивости комплексов гексамминкобальта (III) при постепенной замене этилендиамина на аммиак.

Важны для образования ВКС и водородные связи⁴⁴. За счет этих связей внутрисферные лиганды присоединяют ионы водорода и многих металлов²³¹, а также, иногда, анионы и молекулы растворителя.

Дальнейшее расширение работ по ВКС Co^{III} является важной задачей. Концепцию о дополнительных специфических силах следует развить или отбросить. Необходимость тщательного изучения ВКС отмечена и в одной из новых работ Бъеррума²³².

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Миронов, Краткое содержание докладов НТК ЛГПИ им. А. И. Герцена по химии, Ленинград, 1967, стр. 18.
2. В. Е. Миронов, Там же, стр. 25.
3. В. Е. Миронов, Труды проектного и НИИ «Гипроникель», 33, 7 (1967).
4. В. Е. Миронов, Усп. химии, 35, 1102 (1966).
5. В. Е. Миронов, К вопросу о влиянии ионной среды на комплексование в водных растворах, Докт. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1963.
6. В. Е. Миронов, XIX герценовские чтения, «Химия», Ленинград, 1966, стр. 9.
7. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных, соединений, «Химия», Л.—М., 1966.
8. Д. Странкс, в кн. Современная химия координационных соединений, ред. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, ИЛ, М., 1963, стр. 80.
9. T. J. Swift, Inorg. Chem., 3, 526 (1964).
10. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants, London, 1964.
11. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан, Оптический круговой диахроизм, «Мир», М., 1967.
12. R. Larsson, Acta chem. scand., 18, 1923 (1964).
13. S. Gronaeus, R. Larsson, Proc. 8 Internat. Conf. Coord. Chem., Wien, N. Y., 1964, стр. 383.
14. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walforth, J. Chem. Phys., 40, 411 (1964).
15. В. Е. Миронов, Ю. А. Макашев, И. Я. Маврина, Д. Марахаева, ЖФХ, 42, 2999 (1968).
16. И. Я. Маврина, В. Е. Миронов, Ю. А. Макашёв, Труды ЛГПИ им. А. И. Герцена, 385, 120 (1969).
17. В. Е. Миронов, Ю. А. Макашёв, И. Я. Маврина, Ж. неорг. химии, 14, 1424 (1969).
18. J. M. Smithson, P. J. Williams, J. Chem. Soc., 1958, 457.
19. В. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, 8, 764 (1963).
20. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Назаров, Там же, 8, 916 (1963).
21. В. Е. Миронов и др., Там же, 8, 2318 (1963).
22. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, Там же, 10, 914 (1965).
23. В. Е. Миронов, Ю. И. Рутковский, Там же, 10, 1069 (1965).
24. В. Е. Миронов, Ю. И. Рутковский, Е. И. Игнатенко, Там же, 10, 2639 (1965).
25. В. Е. Миронов и др., Там же, 11, 1786 (1966).
26. И. Я. Маврина, В. Е. Миронов, Труды ЛГПИ им. А. И. Герцена, 385, 110 (1969).
27. А. В. Фокина, Ю. И. Рутковский, В. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, 14, № 5 (1969).
28. Л. А. Рязанцева, К вопросу о коэффициентах активности и диффузионных потенциалах, Кандид. диссерт., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Ленинград, 1969.
29. Я. Бъеррум, Образование амминов металлов в водных растворах, ИЛ, М., 1961.

30. Г. К. Рагулин, Исследование комплексных соединений трисэтаплендиаминокобальта (III) в водных растворах, Кандид. диссерт., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Ленинград, 1969.
31. R. Larsson, S. F. Mason, B. J. Norman, J. Chem. Soc., **1966**, A, 301.
32. S. F. Mason, B. J. Norman, Там же, **1966**, A, 307.
33. R. Larsson, Acta chem. scand., **16**, 2267 (1962).
34. R. Larsson, Там же, **16**, 2305 (1962).
35. R. Larsson, B. J. Norman, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1291 (1966).
36. R. Larsson, Acta chem. scand., **21**, 257 (1967).
37. R. Larsson, Там же, **21**, 1081 (1967).
38. H. Brüntzinger, H. Osswald, Ztschr. anorg. Chem., **223**, 253, (1935).
39. H. Brüntzinger, H. Osswald, Там же, **225**, 33 (1935).
40. R. Larsson, J. Tobiason, Acta chem. scand., **16**, 1919 (1962).
41. R. Larsson, Там же, **14**, 697 (1960).
42. R. Larsson, L. Johanson, Proc. Symposium Coord. Chem., ed. M. T. Beck, Budapest, 1965, стр. 31.
43. S. F. Mason, B. J. Norman, Proc. Chem. Soc., **1964**, 339.
44. B. M. Fung, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5788 (1967).
45. В. Е. Миронов, А. П. Смирнов, Г. К. Рагулин, И. А. Маретина, ЖФХ, **43**, 731 (1969).
46. В. Е. Миронов и др., Тезисы докладов III Всес. совещ. по применению новейших физических методов к исследованию координационных соединений, Кишинев, 1968, стр. 32.
47. M. Tobe, Adv. in chem. series. Am. Chem. Soc., **1965**, № 49, 7.
48. H. S. Frank, M. W. Evans, J. Chem. Phys., **13**, 507 (1945).
49. H. S. Frank, M. W. Evans, Disc. Faraday Soc., **24**, 133 (1957).
50. Г. А. Крестов, Ж. структ. химии, **3**, 137 (1962); **8**, 178 (1958).
51. L. G. Sillen, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 178 (1958).
52. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrafen, J. Chem. Phys., **38**, 249 (1963).
53. H. Taube, J. Phys. Chem., **58**, 523 (1954).
54. R. E. Connick, D. N. Fiat, J. Chem. Phys., **39**, 1349 (1963).
55. M. Alei, J. A. Jackson, Там же, **41**, 3402 (1964).
56. D. N. Fiat, R. E. Connick, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4754 (1966).
57. С. Н. Андреев, В. Г. Халдин, Е. В. Строгонов, Ж. структ. химии, **2**, 7 (1961).
58. C. K. Jørgensen, Inorganic Complexes, London — N. Y., 1963.
59. J. P. Hunt, Metal ions in aqueous solution. N. Y.— Amsterdam, 1963.
60. J. Bjergum, L. G. Sillen, G. Schwarzenbach, Stability Constants, London, 1957, стр. 11.
61. C. H. Langford, M. L. Tobe, J. Chem. Soc., **1963**, 506.
62. S. C. Chan, F. Leh, Там же, **1966**, A, 129.
63. R. Gurney, Ionic Processes in Solution, N. Y., 1953.
64. J. Bjergum, Chem. Rev., **46**, 381 (1950).
65. H. A. Bent, J. Phys. Chem., **60**, 123 (1956).
66. В. Е. Миронов, И. Ф. Маврин, XIX герценовские чтения, ЛГПИ им. А. И. Герцена, Ленинград, 1966, стр. 26.
67. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
68. H. Brüntzinger, F. Jahr, Ztschr. anorg. Chem., **231**, 281 (1937).
69. H. Brüntzinger, H. Osswald, Там же, **222**, 312 (1935).
70. А. Н. Лазарев, Ю. А. Макашёв, В. Е. Миронов, Краткое содержание докладов НТК ЛГПИ им. А. И. Герцена, Ленинград, 1967, стр. 50.
71. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms inorg. reaction, N. Y., 1958.
72. Химия координационных соединений, ред. Дж. Бейлар, Д. Буш, ИЛ, М., 1960.
73. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, «Мир», М., 1966.
74. В. Е. Миронов, Тезисы докладов НТК молодых ученых ЛТИ им. Ленсовета, «Химия», Ленинград, 1962, стр. 15.
75. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, IX Всес. совещ. по химии комплексных соединений, Ташкент, 1963, стр. 47.
76. В. Е. Миронов, Тезисы докладов НТК ЛТИ им. Ленсовета, «Химия», Ленинград, 1964, стр. 29.
77. В. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, **10**, 2488 (1964).
78. С. Н. Грибакер, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5762 (1956).
79. С. Н. Грибакер, Там же, **79**, 2472 (1957).
80. R. A. Wynneep, C. H. Grubaker, Там же, **82**, 4441 (1960).
81. R. A. Wynneep, J. L. Dye, C. H. Grubaker, Там же, **82**, 4445 (1960).
82. C. H. Grubaker, T. E. Haas, J. Phys. Chem., **65**, 866 (1961).
83. O. Redlich, Chem. Rev., **39**, 333 (1946).
84. O. Redlich, A. C. Jones, Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 78 (1955).
85. T. F. Young, A. C. Jones, Там же, **3**, 275 (1952).

86. T. F. Young, D. E. Irish, Там же, **13**, 435 (1962).
87. W. L. Masterton, J. A. Scola, J. Phys. chem., **68**, 14 (1964).
88. L. H. Berka, W. L. Masterton, Там же, **70**, 1641 (1966).
89. W. L. Masterton, L. H. Berka, Там же, **70**, 1924 (1966).
90. W. L. Masterton, T. J. Munnelly, L. H. Berka, Там же, **71**, 942 (1967).
91. W. L. Masterton, Там же, **71**, 2885 (1967).
92. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, **2**, 2741 (1957).
93. В. Е. Миронов, И. А. Маретина, Труды ЛГПИ им. А. И. Герцена, **385**, 60 (1969).
94. Ю. И. Рутковски, В. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, **12**, 3287 (1967).
95. F. A. Posey, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **78**, 15 (1956).
96. M. G. Evans, J. H. Nancollas, Trans. Faraday Soc., **49**, 363 (1953).
97. В. А. Федоров, В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, Ж. неорг. химии, **7**, 2528 (1962).
98. В. Е. Миронов, К. Н. Любомирова, Труды ЛГПИ им. А. И. Герцена, **385**, 30 (1969).
99. В. Е. Миронов, К. Н. Любомирова, Труды проектного и НИИ «Гипроникель», **33**, 15 (1967).
100. В. Е. Миронов, В. А. Федоров, Ж. неорг. химии, **7**, 2524 (1962).
101. R. Larsson, L. Joahanson, в дополнениях к докладу, Symposium Coord. Chem., ed. M. T. Beck, Budapest, 1965, стр. 40.
102. S. H. Laurie, C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1965**, 724.
103. M. Mazzei, M. Lederger, J. Chromatogr., **31**, 196 (1967).
104. M. Lederger, Там же, **35**, 201 (1968).
105. А. И. Маретина, В. Е. Миронов, см. ⁷⁰, стр. 28.
106. К. Фумио, Хироясу, М. Ютака, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect. **87**, 939 (1966).
107. R. Larsson, Acta chem. scand., **11**, 1405 (1957).
108. R. Larsson, Там же, **12**, 708 (1958).
109. M. Linhard, Ztschr. Electrochem., **50**, 224 (1944).
110. H. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 125 (1955).
111. H. L. Smith, B. E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3885 (1964).
112. V. Crescenzi, F. Guardifoglio, B. Pispisa, J. Chem. Soc., **1968**, A, 2175.
113. А. П. Смирнов, В. Е. Миронов, Г. К. Рагулин, Краткое содержание докладов по химии, XXI герценовские чтения, Ленинград, 1968, стр. 15.
114. J. Olsen, J. Вјеггит, Acta chem. scand., **21**, 1112 (1967).
115. S. F. Mason, B. J. Norman, Chem. Sotm., **1965**, 73.
116. I. L. Jenkins, C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1951**, 68.
117. K. Shimizu, H. Takizawa, J. Osugi, Rev. Phys. Chem. Japan, **33**, 1 (1963).
118. J. Osugi, K. Shimizu, H. Takizawa, Там же, **36**, 1 (1966).
119. C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1952**, 1317.
120. R. G. Pearson, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4878 (1956).
121. G. H. Nancollas, J. Chem. Soc., **1955**, 1458.
122. H. Taube, F. A. Posey, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1463 (1953).
123. F. A. Posey, H. Taube, Там же, **79**, 255 (1957).
124. S. R. Cohen, Thesis, Cornell Univ. Itaca, N. Y., 1956, Univ. Microfilms, 20406.
125. W. D. Bale, E. W. Davies, C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., **52**, 816 (1956).
126. K. L. King, J. H. Espenson, R. E. Visca, J. Phys. Chem., **63**, 755 (1959).
127. M. Linhard, M. Weigel, Ztschr. anorg. Chem., **266**, 73 (1951).
128. W. A. Millen, D. W. Watts, Austr. J. Chem., **19**, 51 (1966).
129. W. R. Fitzgerald, A. J. Parker, D. W. Watts, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5744 (1968).
130. P. W. Brown, G. M. Harris, Inorg. Chem., **7**, 1872 (1968).
131. W. R. Fitzgerald, G. W. Watts, Austr. J. Chem., **21**, 595 (1968).
132. В. Е. Миронов, К. Н. Любомирова, В. А. Федоров, Тезисы докладов II Всес. совещания по химии комплексных соединений кобальта, никеля и марганца, Тбилиси, 1966, стр. 103.
133. T. O. Denney, C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., **47**, 992 (1951).
134. S. H. Laurie, C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1963**, 3343.
135. D. W. Archer, D. A. Fast, C. B. Monk, Там же, **1965**, 720.
136. Г. К. Рагулин, В. Е. Миронов, Труды ЛГПИ им. А. И. Герцена, **385**, 85 (1969).
137. J. A. Caton, J. E. Price, J. Chem. Soc., **1956**, 671.
138. M. L. Tobe, D. W. Watts, Там же, **1964**, 2991.
139. L. F. Chin, W. A. Millen, D. W. Watts, Austr. J. Chem., **18**, 453 (1965).
140. M. L. Tobe, D. W. Watts, J. Chem. Soc., **1962**, 1614.
141. D. L. Jones, D. W. Margerum, Inorg. Chem., **5**, 1135 (1966).

142. S. C. Chan, J. Chem. Soc., **1966**, A, 1124.
143. D. Konrad, A. A. Vlcek, Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 595 (1963).
144. J. C. Sullivan, J. C. French, Inorg. Chem., **3**, 832 (1964).
145. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, Ю. Б. Яковлев, Ж. неорг. химии, **9**, 718 (1964).
146. Е. Ф. Стрижев, Исследование хлоридного комплексообразования железа, Канд. диссерт., ЛГУ им. А. А. Жданова, Ленинград, 1969.
147. T. R. Stengle, C. H. Langford, J. Phys. Chem., **69**, 3299 (1965).
148. M. Alei, Inorg. Chem., **3**, 44 (1964).
149. D. M. Larsen, A. C. Mahl, Там же, **4**, 1281 (1965).
150. J. R. Lantzke, D. W. Watts, Austr. J. Chem., **20**, 35 (1967).
151. K. Ogino, U. Saito, J. Chem. Soc. Japan, **40**, 826 (1967).
152. R. Larsson, Acta chem. scand., **16**, 2460 (1962).
153. R. Larsson, Там же, **18**, 1923 (1964).
154. S. Gronaeus, R. Larsson, Proceeding 8 Internat. Confer. Coord. Chem., ed. V. Gutman, 1964, стр. 383.
155. H. A. Laitinen, P. Kivalo, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2198 (1953).
156. H. A. Laitinen, A. J. Frank, P. Kivalo, Там же, **75**, 2865 (1953).
157. A. A. Vlcek, Proceeding 6 Internat. Conf. Coord. Chem., 1961, стр. 590.
158. K. Morinaga, K. Nakano, S. Saito, K. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 357 (1966).
159. N. Tanaka, K. Ogino, G. Sato, Там же, **39**, 366 (1966).
160. N. Tanaka, K. Ebata, Там же, **36**, 912 (1963).
161. H. A. Laitinen, N. W. Grieb, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5201 (1955).
162. A. A. Vlcek, Progress in inorg. Chem., ed. F. A. Cotton, N. Y., 1963, стр. 211.
163. N. Tanaka, A. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 920 (1966).
164. T. P. Radhakrishnan, S. C. Saraiya, A. K. Sundaram, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 378 (1964).
165. N. Tanaka, A. Yamada, Ztschr. analyt. Chem., **224**, 117 (1967).
166. Г. К. Рагулин, В. Е. Миронов, См. ⁷⁰, стр. 26.
167. Г. К. Рагулин, В. Е. Миронов, См. ¹¹³, стр. 22.
168. В. П. Васильев, Ж. неорг. химии, **7**, 1788 (1962).
169. В. П. Васильев, Влияние среды на термодинамические характеристики реакций комплексообразования, докт. диссерт., ИОНХ АН ССР, М., 1964.
170. В. П. Васильев, Ж. теор. экспер. химии, **2**, 353 (1966).
171. S. Katayama, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res., **60**, 151 (1966).
172. S. Katayama, R. Tamamuski, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 606 (1968).
173. Ф. Кавайдзуми, Ю. Мицхара, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **89**, 655 (1968).
174. F. G. Gimblett, C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., **51**, 793 (1955).
175. S. F. Mason, B. J. Norman, Chem. Commun., **1965**, 335.
176. C. J. Nyman, R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5787 (1960).
177. R. Larsson, Acta chem. scand., **16**, 2460 (1962).
178. C. G. Cannon, Spectrochem. acta, **10**, 341 (1958).
179. G. C. Pimentel, McClellan, The hydrogen Bond, London, 1960.
180. The structure of electrolytic solution, ed. W. J. Hamer, N. Y.—London, 1959.
181. C. W. Davies, J. Chem. Soc., **1930**, 2421.
182. C. W. Davies, C. B. Monk, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5032 (1958).
183. T. Yoshimasa, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., **C3**, 149 (1960).
184. T. Spiro, A. Revesz, J. Lee, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4000 (1968).
185. L. I. Katzin, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 187 (1957).
186. R. Nilsson, Arkiv. kemi., **10**, 363 (1957).
187. Н. Н. Чернова, Исследования роданидных комплексов таллия (I) в водно-спиртовых растворах, Кандид. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1963.
188. Ф. Я. Кульба, Н. Н. Чернова, Ж. неорг. химии, **7**, 1903 (1962).
189. И. Я. Маврина, Исследования внутри- и внешнесферных взаимодействий в водных растворах, Кандид. диссерт., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Ленинград, 1969.
190. D. I. Karl, J. L. Dyre, J. Phys. Chem., **66**, 550 (1962).
191. S. C. Chan, J. Chem. Soc., **1967**, A, 2103.
192. R. Larsson, Proc. 7 Internat. Conf. Coord. Chem., 1962, стр. 326.
193. E. Paglia, C. Siriani, Gazz. chim. ital., **18**, 1125 (1957).
194. C. W. Davies, I. W. Williams, Trans. Faraday Soc., **54**, 1547 (1958).
195. J. C. Sullivan, J. E. French, Inorg. Chem., **3**, 832 (1964).
196. C. W. Davies, Disc. Faraday Soc., **24**, 83 (1957).
197. W. Schmidt, H. Taube, Inorg. Chem., **2**, 698 (1963).
198. R. G. Pearson, P. M. Henry, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5382 (1957).
199. W. A. Millen, D. W. Watts, Austr. J. Chem., **19**, 43 (1966).
200. B. Bognick, Chr. Ingold, M. L. Tobe, J. Chem. Soc., **1965**, 4074.
201. В. Д. Панасюк, А. В. Архаров, Укр. хим. ж., **32**, 716 (1966).

202. I. R. Lantzke, D. W. Watts, Austr. J. Chem., **19**, 969 (1966).
 203. Я. Б. Розен, В. Е. Миронов, См. №, стр. 27.
 204. C. K. Pown, M. L. Tuber, J. Chem. Soc., **1968**, A, 1549.
 205. P. M. Brown, G. M. Garris, Inorg. Chem., **7**, 1872 (1968).
 206. S. F. Lincoln, D. R. Stranks, Austr. J. Chem., **21**, 1745 (1968).
 207. W. R. Fitzgerald, D. W. Watts, J. Am. Chem. Soc., **89**, 821 (1967).
 208. S. Ašperger, M. Flögel, J. Chem. Soc., **1966**, A, 769.
 209. V. I. Muscat, J. B. Walker, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 2765 (1968).
 210. W. A. Millen, D. W. Watts, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6858 (1967).
 211. H. L. Smith, B. E. Douglas, Inorg. Chem., **5**, 784 (1966).
 212. A. J. Parker, Quart. Rev., **16**, 163 (1962).
 213. H. L. Schläfer, W. Scuffenicht, Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
 214. G. R. Leader, J. F. Gormley, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5731 (1951).
 215. Ф. Розотти, в кн. Современная химия координационных соединений, ред. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, ИЛ, М., 1963 г., стр. 37.
 216. Ю. А. Макашёв, В. Е. Миронов, Труды ЛГПИ им. А. И. Герцена, **385**, 5 (1969).
 217. J. C. James, C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., **46**, 1041 (1950).
 218. G. P. Johari, P. H. Tewari, J. Phys. Chem., **69**, 2862 (1965).
 219. H. S. Dunsmore, T. R. Kelly, G. H. Nancollas, Trans. Faraday Soc., **59**, 2606 (1963).
 220. K. Ogino, U. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 826 (1967).
 221. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967 г.
 222. R. S. Milliken, J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
 223. A. W. Adamson, H. H. Spiegel, Там же, **80**, 3685 (1958).
 224. R. G. Pearson, Там же, **85**, 3533 (1963).
 225. S. Ahrlund, J. Chhatt, M. R. Davies, Quart. Rev., **12**, 265 (1958).
 226. S. Kida, H. Yoneda, J. Chem. Soc. Japan, **76**, 105 (1955).
 227. W. L. Masteron, R. N. Schwartz, J. Phys. Chem., **69**, 1545 (1965).
 228. R. Thomas, C. H. Stengle, G. H. Langford, Там же, **69**, 3299 (1965).
 229. R. M. Diamond, Там же, **67**, 2513 (1963).
 230. R. Tsuchiya, A. Umayahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 554 (1963).
 231. R. Larsson, Acta chem. scand., **16**, 931 (1962).
 232. J. Biemann, Adv. in chem. series, **1967**, № 62, 178.

Ленинградский технологический ин-т
им. Ленсовета