

У С П Е Х И Х И М И И

т. XLIX

1980 г.

Вып. 7

УДК 541.49 : 541.571.53

ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЛАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов

Систематизированы и проанализированы основные методы изучения внешнесферного взаимодействия в растворах лабильных внутрисферных комплексных соединений. Обсуждены современные взгляды на термодинамику и структуру внешнесферных комплексов. Достоверность некоторых гипотез и моделей рассмотрена с позиций сравнения данных различных экспериментальных методов и теоретических представлений. На примере внешнесферных ассоциатов, образованных $3d$ -металлами, с привлечением некоторых данных об ассоциатах s -, p - и f -металлов, а также о внешнесферных ассоциатах инертных комплексных катионов, сформулирован ряд закономерностей внешнесферного взаимодействия в растворах.

Библиография — 203 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1188
II. Методы исследования внешнесферного взаимодействия лабильных комплексных катионов	1189
III. Внешнесферные комплексы переходных элементов (d -металлов)	1195
IV. Внешнесферные комплексы непереходных (s -, p -, редкоземельных и актинидных элементов (f -металлов)	1203
V. Некоторые закономерности внешнесферного взаимодействия лабильных внешнесферных комплексов	1206

I. ВВЕДЕНИЕ

Внешнесферное взаимодействие представляет собой такое же распространенное явление, как и образование внутрисферных комплексных соединений¹. Некоторые вопросы теории и практики внешнесферной ассоциации в растворах рассмотрены в ряде обобщающих работ²⁻¹⁰. Однако в этих работах основное внимание уделялось внешнесферным комплексным соединениям (ВКС), образованным инертными вернеровскими комплексами, т. е. комплексами, обладающими медленной кинетикой образования и диссоциации и насыщенными по координационному числу центрального атома¹⁻⁸. Что касается лабильных, или быстро обменивающихся лигандами комплексов, при глубине реакции 50% в течение менее 1 мин, то внешнесферные реакции с их участием исследованы преимущественно только для комплексных анионов^{2, 3}, таких как $[ZnBr_4]^{2-}$, $[BiCl_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, $[AgCl_2]^-$.

В качестве координационных центров ВКС обычно выступают комплексные катионы, например $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Rh(NH_3)_5 \cdot Cl]^{2+}$. Анионы как простые, так и сложные в подавляющем большинстве систем выполняют роль лигандов. Это объясняется высокой склонностью анионов проявлять электронодонорные свойства. Инертные комплексные катионы, вероятно, способны к образованию определенной по конфигурации внешней (второй) координационной сферы, что подтверждено многочисленными работами¹⁻¹⁴. Способность лабильных комплексных катионов, например $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, к внеш-

несферному взаимодействию и способы его исследования до сих пор не были предметом самостоятельных обзорных работ. В то же время количество систем с лабильными внутрисферными комплексами во много раз больше, чем с инертными соединениями, причем взаимодействия в таких системах протекают значительно сложнее.

Наряду с возросшим теоретическим интересом к лабильным внешнесферным комплексам¹⁻¹⁰, они привлекают внимание также и с практической стороны, особенно в области гомогенного катализа^{1, 12, 15} и регулирования биологических молекулярных процессов — переноса кислорода и энергии в клетках, ионных равновесий при реакциях ферментов и других важнейших биологических явлений¹².

Равновесия лабильных систем, содержащих внешнесферные комплексные соединения, а также связанная с ними термодинамическая интерпретация результатов эксперимента превратились в важную и серьезную проблему⁵⁻¹⁰, что объясняется практически одновременно протекающими процессами как внутри-, так и внешнесферного взаимодействия.

Цель данной обзорной работы — критически рассмотреть методы экспериментального изучения внешнесферного взаимодействия лабильных комплексных катионов с различными лигандами, обобщить и проанализировать литературные данные по термодинамике этого типа ВКС, а также сравнить с результатами изучения ВКС инертных катионов и наметить некоторые пути развития рассматриваемого направления в химии координационных соединений.

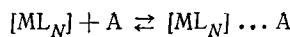
II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНЕШНЕСФЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ

Существуют различные подходы к методам исследования внешнесферных взаимодействий лабильных комплексных катионов в зависимости от наличия осложняющего изучение ВКС внутрисферного процесса.

1. Внешнесферное взаимодействие, не осложненное внутрисферным комплексообразованием

Наиболее удобным способом изучения внешнесферных взаимодействий у лабильных комплексных катионов различного состава является проведение опытов в растворах, содержащих избыток внутрисферных лигандов. Этот избыток должен практически нацело подавлять диссоциацию внутренней сферы и заметно не влиять на образование изучаемых ВКС. Такое положение можно создать в системах только сравнительно прочных внутрисферных соединений. Отсутствие измеримой диссоциации внутренней координационной сферы позволяет изучать образование ВКС любыми методами, используемыми при исследовании лабильного внутрисферного взаимодействия.

Реакцию образования ВКС состава 1:1 можно представить в общем виде:



где L и A — внутри- и внешнесферный лиганды (заряды опущены), N — предельное координационное число первой сферы.

Потенциометрия, являющаяся одним из наиболее точных и самым распространенным методом изучения внутрисферного комплексообра-

зования, использовалась при исследовании ассоциации *трис*(этилендиамин)кадмия с сульфат-ионом в 3,0 N водных растворах смесей перхлората и сульфата натрия^{11, 13}. Измерялись изменения э. д. с. элемента с амальгамно-кадмивым электродом в цепях с переносом ионов, где диффузионные потенциалы определялись экспериментально¹³. Диссоциация *трис*(этилендиамин)кадмия (II) была подавлена избытком этилендиамина. Измеряемые изменения э. д. с. были связаны с образованием только ВКС вида $[CdEn_3](SO_4)_n^{2-zn}$; значения *n* и константы устойчивости определены методом Ледена¹.

Изменения растворимости ряда малорастворимых солей, содержащих ион *трис*(этилендиамин)никеля (II), в растворах с нарастающими концентрациями внешнесферных лигандов, при постоянном избытке этилендиамина, служили основой¹⁴ для определения констант устойчивости ВКС $[NiEn_3] \cdot L_n^{2-zn}$, где *z* — заряд лиганда, а *L* — хлорид-, сульфат-, тиосульфат- и карбонат-ионы. Метод электропроводности использован¹⁵ для изучения монолигандных ВКС *трис*(этилендиамин)- и *трис*(пропилендиамин)кобальта (II) в водных растворах с низкими значениями ионной силы. Термохимический метод привел¹⁴ к определению констант устойчивости, изменений энталпии и энтропии ряда ВКС *трис*(этилендиамин)никеля (II).

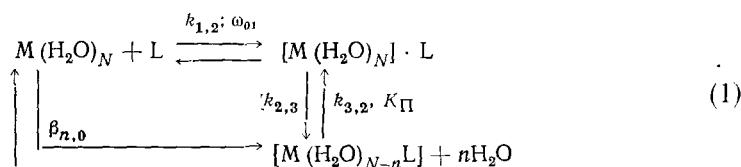
Электронная спектроскопия с использованием полос переноса заряда, расположенных в УФ-области спектра, применялась при изучении ВКС *трис*(этилендиамин)кобальта (II)^{15, 16} и ряда других катионов¹⁷. Метод ЯМР дал информацию о термодинамике и структуре многочисленных ВКС *трис*(пиразолил)борат¹⁸⁻²², а также *бис*(ацетилацетон)дипиридокобальта (II)²³ в нескольких неводных растворителях типа циклогексанона или хлороформа. Поглощение ультразвука применялось для изучения ВКС *трис*(1,10-фенантролин)цинка (II)²⁴. Для этих же комплексов и смешанных комплексов с ацетилацетоном использована экстракция²⁵. Последняя служила основой и для определения констант образования ВКС тетра(γ-пиколин)дироданокобальта (II)²⁶. Показано²⁷ влияние состава внешней сферы на ширину линий спектра ЭПР.

Высокая прочность гидратной оболочки катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также лантанид-ионов во многих случаях позволяет изучать многочисленные ВКС аквокомплексов этих металлов с простыми и сложными анионами, с использованием различных методов исследования^{28, 29}. Однако в таких системах уже возможно некоторое наложение внутрисферного эффекта на внешнесферную ассоциацию. Степень такого наложения сильно зависит от прочности гидратной оболочки и природы внешнесферных лигандов.

2. Совместное образование внутри- и внешнесферных комплексов

Совместное образование внутри-(ВНК) и внешнесферных комплексов часто встречается в системах, содержащих акватированные катионы. При этом эффект внешнесферного взаимодействия в максимальной степени проявляется перед образованием первого внутрисферного комплекса¹ и резко снижается на последующих ступенях координации.

Процессы совместного формирования монолигандных внутри- и внешнесферных комплексов из акватированного иона металла $M(H_2O)_n$ и лиганда (здесь и в общих случаях ниже заряды ионов для простоты написания опущены) можно представить уравнениями:



Здесь n — дентатность лиганда в данном процессе. Так как рассматриваемые внутрисферные комплексы лабильны, а ВКС образуются с весьма высокими скоростями^{3, 4}, то константы равновесия комплексов состава 1:1 можно охарактеризовать следующими выражениями

$$\omega_{01} = \frac{\{[M(H_2O)_N] \cdot L\}}{\{[M(H_2O)_N]\} \cdot \{L\}}, \quad (2)$$

$$\beta_{10} = \frac{\{[M(H_2O)_{N-1}] \cdot L\} \cdot \{H_2O\}}{\{[M(H_2O)_N]\} \cdot \{L\}}. \quad (3)$$

Квадратные скобки ограничивают вернеровскую координационную сферу, а фигурные заменяют термин активности либо концентрации, если коэффициенты активности постоянны. Индексы у констант показывают число присоединившихся внутри- и внешнесферных лигандов.

Отношение констант, представленных уравнениями (2) и (3), характеризует переход ВКС во внутрисферный комплекс:

$$K_\Pi = \frac{\{[M(H_2O)_{N-1}] \cdot L\} \cdot \{H_2O\}}{\{[M(H_2O)_N] \cdot L\}} = \frac{\beta_{10}}{\omega_{01}}. \quad (4)$$

В системах лабильных комплексов трудно разделить эффекты образования внутри- и внешнесферных форм для их количественной оценки. Большинство физико-химических свойств или величин — электропроводность, электродный потенциал, оптическая плотность, теплота образования и другие, характерные для ВКС и ВНК, проявляются как общее свойство раствора. Реакции образования ВКС и ВНК в условиях равновесия практически идентичны параллельным реакциям, и всякое свойство раствора связано с количествами комплексов общим выражением:

$$\bar{P} = \sum_{i=0}^{i=n} \alpha_i \cdot p_i, \quad (5)$$

где α_i — доли различных видов комплексов, p_i — парциальные величины некоторого физико-химического параметра \bar{P} для каждого из видов комплексов. Поскольку получить точное значение p_i экспериментально или теоретически не удается, то решение уравнения (5) и нахождение β_{10} и ω_{01} возможно только приближенно^{1, 37, 38, 40, 45, 46}.

Большинство определенных ранее констант образования комплексов, суммированных в работах^{28, 29}, содержит информацию об общей стабильности двух компонентов:

$$K = \frac{\{[M(H_2O)_N] \cdot L\} \cdot (1/\{H_2O\}) + \{[M(H_2O)_{N-1}] \cdot L\}}{\{[M(H_2O)_N]\} \cdot \{L\}} = \beta_{10} + \omega_{01}. \quad (6)$$

В настоящий момент накоплен значительный материал, позволяющий с некоторым приближением раздельно оценить величины β_{10} и ω_{01} .

Спектрофотометрический метод получил наибольшее развитие в решении задач о внешнесферных взаимодействиях. На большом числе примеров наблюдалось изменение поглощения в видимой области элек-

тронного спектра *d*- и *f*-металлов^{37, 38}, если в растворе присутствовали внутрисферные формы³¹⁻³⁴. Отметим, что наличие ВКС не сказывается на интенсивности и положении полос поглощения в видимой области спектра, но затрагивает поглощение в УФ-области, где располагаются интенсивные полосы переноса заряда^{34, 35}. В ряде случаев³⁶⁻³⁸ возможно отнесение полос поглощения к разным видам комплексов. Трудность количественного определения β_{10} и ω_{01} , как и в случае других методов, связана с неизвестностью парциально-молярных коэффициентов поглощения ВКС и ВНК (ϵ_{01} и ϵ_{10}). Эти величины можно оценить приближенно^{39, 40}. Пренебрежение одной из форм, находящейся в меньших количествах⁴¹⁻⁴⁴, дает сомнительные результаты, поскольку степень приближения к точным значениям констант устойчивости^{45, 46} трудно определить.

По-видимому, наиболее удачным подходом является использование изменения активности воды в процессе образования ВНК (см. уравнение (1)). Спектрофотометрические измерения для водно-органических растворов позволяют получить раздельные значения β_{10} и ω_{01} ^{45, 47}. Недостатком этого метода является необходимость экстраполяции значений «константа» образования, точнее — коэффициентов, характеризующих равновесия в неводных растворах, к условиям водного раствора.

Используя известную методику⁴⁸ расчета констант устойчивости комплексов состава 1:1 для видимой области спектра, где $\epsilon_{01} = \epsilon_{00}$, можно получить следующую зависимость⁴⁵:

$$\frac{d\bar{\epsilon}}{d[L]} = \frac{1}{\beta_{10}^{\text{опр}} (\epsilon_{10} - \epsilon_{00})} \left(\frac{\epsilon_{00} - \bar{\epsilon}}{[L]} \right)^2, \quad (7)$$

где ϵ_{10} и ϵ_{00} — молярные коэффициенты экстинкции ВНК и свободного металла соответственно.

По величинам $\beta_{10}^{\text{опр}}$ ($\epsilon_{10} - \epsilon_{00}$) и $\beta_{10}^{\text{опр}}$, полученным для водно-неводного раствора, можно найти значения $\epsilon_{10} - \epsilon_{00}$ и ϵ_{10} путем экстраполяции экспериментальных величин к областям концентраций абсолютных неводного и водного растворов. В данном случае к неточностям экстраполяции обычно прибавляются ошибки, обусловленные слабым изменением поглощения в области запрещенных правилом отбора переходов электронного спектра поглощения.

Метод химической релаксации, разработанный Эйгеном и его учениками⁴⁹⁻⁵¹, теоретически позволяет найти раздельно константы образования ВКС и ВНК, если существенно различие в кинетике их образования. Часто при k_{12} (см. (1)), равной $10^{10}-10^{12}$ моль·сек⁻¹, значение k_{23} лежит в пределах 10^3-10^9 сек⁻¹. Если удается получить раздельно времена релаксации, отвечающие образованию ВКС и ВНК, то задача вычисления их констант образования решается однозначно. Практически обычно наблюдается одно время релаксации, соответствующее медленной стадии процесса, т. е. образованию ВНК. Это время релаксации (τ) зависит как от быстрого, так и от медленного процессов:

$$\tau^{-1} = \frac{k_{12} ([M] + [L]) k_{23} + k_{21} k_{32}}{k_{21} + k_{23}}, \quad (8)$$

здесь $[M]$ и $[L]$ — равновесные концентрации.

Учитывая, что $k_{21} \gg k_{23}$, получаем:

$$\tau^{-1} = k_{23} \omega_{01} ([M] + [L]) + k_{32},$$

где $\omega_{01} = k_{12}/k_{21}$.

Таким образом, получаемые из кинетических экспериментов значения $k_{обр} = k_{23}\omega_{01}$ и $k_{дисс} = k_{32}$ позволяют определить β_{10} :

$$K = k_{23}\omega_{01}/k_{32} = K_p\omega_{01} = (\beta_{10}/\omega_{01}) \cdot \omega_{01} = \beta_{10}.$$

Трудность заключается в получении точных релаксационных данных в стандартных условиях. Применив эту методику, Эйген и Тамм⁵⁰ рассчитали константы равновесия K_p для ряда 3d-акваионов в сульфатных растворах.

В некоторых кинетических исследованиях предложено использовать амплитуду и форму кривой релаксации^{52, 53} для расчета параметров равновесий ВКС и ВНК при их совместном присутствии. Оба метода дают различие в значениях констант устойчивости \sim в 2 раза. Экспериментальная точность кинетических данных пока еще неудовлетворительна для получения надежных данных по стабильности ВКС. Этот метод в большей степени, чем другие, может дать однозначное решение при условии усовершенствования экспериментальной техники и более широкого приложения к проблемам ВКС.

За последние годы значительный вклад в изучение внешнесферного взаимодействия внесли методы (ЯМР и ЭПР)^{54–58}. Разделение эффектов с их помощью, так же как и с помощью других методов, затруднено вследствие быстрого обмена лигандов во внутренней сфере лабильных комплексов^{59, 72}. Различие двух форм комплексов в растворе лимитируется условием: $1/\tau = (\sqrt{2})\pi\Delta\nu_0$, где $1/\tau$ — скорость реакции обмена, $\Delta\nu_0$ — разность частот максимального поглощения для двух форм при отсутствии обмена. Таким образом, если время жизни какой-либо формы слишком мало ($< 10^{-3}$ сек), т. е. наблюдается быстрый обмен, то ν_{10} и ν_{01} раздельно не определяются. Практически это имеет место для всех лабильных комплексных соединений.

Однако методы ЯМР и ЭПР дают очень ценные структурные данные, получаемые в условиях медленного обмена атомов, содержащих резонансные ядра или электроны^{55, 56}. Например, по изменению величины g -фактора определено образование ВНК наряду с ВКС в растворах некоторых солей меди^{57–58}. По ширине линий сверхтонкой структуры спектра ЭПР марганца (II) найдены ВКС в присутствии различных анионов^{60–62}.

Сопоставление зависимости интенсивности сигнала и ширины линий сверхтонкого расщепления спектров ЭПР позволило найти соотношение ВКС и ВНК в дитионатных^{63–65} и перхлоратных⁶⁶ растворах марганца (II).

Величины химических сдвигов ЯМР^{67–69}, времена релаксации⁷⁰, парамагнитный сдвиг^{71–78} при резонансе ядер ^1H , ^{19}F , ^{17}O и (в меньшей степени) более тяжелых ядер использовались для изучения внешнесферных взаимодействий. В большинстве случаев отмечено образование смеси ВНК и ВКС в растворах неорганических солей переходных металлов (Cu, Mn, Co, Ni), в том числе и в присутствии сложных анионов: SiF_6^{2-} , GeF_6^{2-} , SnF_6^{2-} , BF_4^- ^{71, 74–76}. В работе⁷¹ предпринята попытка рассчитать β_{10} и ω_{01} для соединений ряда металлов с перечисленными выше лигандами по изменениям парамагнитных сдвигов сигнала ^{19}F . Однако сделанные допущения привели к получению весьма приближенных значений констант равновесий.

Относительно инертные комплексы, например сульфаты алюминия^{77, 78}, обладают раздельно определимыми резонансными полосами поглощения ВНК $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ и гексаквоформы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, но расчетов совместно присутствующих форм комплексов в этих системах по методу ЯМР не проводилось.

Показана^{74-76, 79} возможность уменьшения скорости обмена воды в аквоионах металлов в присутствии неводных добавок. В этом случае наблюдаются различия в химических сдвигах внутри- и внешнесферной воды. По-видимому, развитие такого метода позволит количественно различить ВКС и ВНК в смешанных растворителях.

Метод «зонда» использован⁸⁰ для изучения внешнесферного взаимодействия лабильных акваионов элементов первого переходного ряда. В качестве внешнесферного зонда были взяты метиленхлорид и четыреххлористый углерод. По измерениям времени продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации протонов показано⁸¹ образование в солянокислых растворах марганца (II) ряда ВКС $[H_4Mn(H_2O)_6]Cl_m$, $n=2-4$, $m=4-6$.

В некоторых благоприятных случаях колебательная спектроскопия успешно использовалась в качестве количественного и качественного метода исследования внешнесферных взаимодействий. Характеристическое поглощение ионов CNS^- , CN^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} служит источником информации о ВКС и ВНК в растворах многих солей металлов⁸²⁻⁸⁷. Например, полосы поглощения валентных колебаний связи S—O сульфат-иона в области 850—1400 см^{-1} позволяют идентифицировать ВНК и ВКС. Приближенно⁸² удалось найти 8% ВНК в сульфатных растворах солей никеля (II), 50% — индия (III) и 12% — церия (III). Аналогичные данные получены для сульфатных растворов алюминия (III)^{83, 84}, а также Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} с CNS^- ⁸⁵⁻⁸⁷.

Трудности количественной оценки отношения концентраций ВКС и ВНК обусловлены лабильностью комплексов и необходимостью точного определения интенсивности поглощения в водных растворах. Качественные данные получены для растворов перхлоратов, нитратов и сульфатов металлов по данным о спектрах комбинационного рассеяния света⁸⁸⁻⁹².

Потенциометрический метод недавно применен⁹³⁻⁹⁵ для одновременного обнаружения и последующего расчета констант образования ВКС и ВНК в растворах хлоридов и бромидов меди (II), хлоридов марганца (II), кобальта (II) и цинка (II). Эти исследования проводились при переменном солевом составе, вследствие чего изменялась активность воды. Константы равновесий определялись экстраполяцией полученных концентрационных «постоянных» к нулевой и единичной активности воды. Главную роль играет в данном случае не метод измерения, а зависимость состава комплексов от активности воды, о которой речь выше (см. равновесие (1)). Недостатками метода являются необходимость измерять постоянные равновесий в неравноизначных условиях ионной среды и грубая экстраполяция.

Калориметрический метод иногда позволяет решить вопрос о преобладании ВКС или ВНК. Вследствие выделения молекул воды (см. (1)) из внутренней сферы при образовании ВНК значения ΔH° и ΔS° должны быть более положительными, если внутрисферный комплекс не образует сильных ковалентных связей. На этом основании комплексные соединения, образующиеся в растворе, можно отнести или к внутрисферному (ΔH и ΔS реакции образования комплекса более положительны, чем в реакциях других лигандов) или к внешнесферному типу. Этот способ идентификации можно назвать термодинамическим критерием. Предложения о применении термодинамического критерия типа комплексообразования на этой основе появились в работах Васильева и Яцимирского⁹⁶⁻¹⁰⁰ и впоследствии в статьях Арланда^{9, 10}.

Сравнение величин ΔH° и ΔS° лабильных и инертных комплексов позволяет в ряде случаев сделать качественный выбор между внутри-

и внешнесферными соединениями^{9, 10, 104–107}. Более надежное применение этого принципа тормозится отсутствием термодинамических данных о комплексообразовании, полученных калориметрическими измерениями и отнесенных к нулевой ионной силе.

Идентификация внутри- и внешнесферных комплексов возможна с применением метода измерений удельного объема или сжимаемости растворов¹⁰⁸. Чувствительность растворов к давлению должна быть выше, если преобладают ВНК^{108–111}. Это объясняется теоретически большей сжимаемостью растворов ВНК по сравнению с растворами ВКС, поскольку гидратация и степень электрострикции при образовании ВНК изменяются сильнее. Например¹⁰⁹, для сульфатов марганца (II) и магния (II) изменения парциальных мольных объемов растворов составляют от –7,4 до –10 мл/моль и от –9,5 до –6,9 мл/моль при изменении концентрации от $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Разное направление изменения \bar{V} позволяет сделать вывод о различном характере образующихся комплексов.

Также из данных по сжимаемости в работах^{110, 111} получены доказательства влияния внешней сферы аквакатионов на строение и свойства растворов. В то же время дилатометрические измерения сжимаемости комплексов кобальта (III)¹¹¹ в растворах, содержащих ВКС или ВНК, не позволили предложить критерий для различия двух видов комплексов, хотя изменения \bar{V} в близких по строению комплексах носили закономерный характер.

Редко используемым, но очень эффективным методом изучения ВКС в растворах является рентгенография. Опубликованы¹¹² результаты определения межатомных состояний в ВКС $[M(H_2O)_6]^{2+} \dots Cl^-$, где $M = Cd$ (II), Co (II), Cu (II). Расстояние $M - Cl$ составляет 4,42 Å. Для ВНК эти расстояния значительно меньше: 2,27–2,60 Å¹¹³. С помощью рентгенографического метода установлено существование ВКС для хлоридных ассоциатов гадолиния¹¹⁴, имеющих расстояния $Gd - Cl$ 4,5–5,0 Å, тогда как для ВНК длина связи $Gd - Cl$ составляет 2,8 Å.

Краткое рассмотрение экспериментальных методов приводит к заключению, что изучение внутри- и внешнесферного комплексообразования в целом быстро развивается и включает использование новейших методов. Важные структурные результаты получены с помощью радиоспектроскопии, химической релаксации, рентгенографии. С другой стороны, изучение равновесий и термодинамики ВКС и ВНК в лабильных системах продвигается медленно. По-видимому, проблема может быть в значительной мере решена путем создания приборов, измеряющих химическую релаксацию с высокой точностью, и разработкой экспериментальных и расчетных методик ЯМР в сочетании с развитием теории растворов^{115–117}.

III. ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (3d-МЕТАЛЛОВ)

Однозначная информация о термодинамике и структуре ВКС получена для систем, где внешнесферная ассоциация не осложнена внутрисферным взаимодействием. К сожалению, такие исследования выполнены только для очень небольшого числа ВКС и в дальнейшем должны быть расширены.

К настоящему времени получены данные¹⁴ об ассоциации *tris*(этилендиамин)никеля (II) в 3,0 N водных растворах перхлората натрия и натриевой соли лиганда (табл. 1). Из этих данных следует, что ста-

ТАБЛИЦА 1

Значения общих констант ассоциации *tris*(этилендиамин)никеля (II) с некоторыми анионами в 3,0 N растворах перхлората натрия и натриевой соли лиганда при 25,0° по данным изучения растворимости $^{14}\text{[NiEn}_3\text{]SO}_4$

Ион лиганда	ω_{01}	ω_{02}
Хлорид	0,08	—
Сульфат	0,70 (0,66) *	0,20 (0,57) *
Карбонат	0,58	0,06
Тиосульфат	0,92 (0,83) **	0,16 (0,22) **

* В скобках приведены данные по растворимости $[\text{NiEn}_3]\text{[PtCl}_6]$; ** по растворимости $[\text{NiEn}_3]\text{S}_2\text{O}_3$.

бильность ВКС снижается по следующему ряду внешнесферных анионов: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$, который аналогичен ряду для *tris*(этилендиамин)кобальта (III)⁴ и для многих других инертных комплексов^{15, 30}. Наличие такого ряда объясняется⁴ изменением зарядов и поляризуемости анионов.

Значения изменений энталпии ($-1,7$ ккал/г-ион) и энтропии ($-5,7$ э. е.) показывают¹⁴, что присоединение сульфат-иона к *tris*(этилендиамин)никелю происходит за счет энталпийной составляющей изобарно-изотермического потенциала. В то же время инертные *tris*-этилендиаминовые комплексы присоединяют сульфат-ион за счет увеличения энтропии⁴. Причины такого явления нуждаются в выяснении.

Интересно отметить, что *tris*(этилендиамин)кадмий (II) ассоциирует с сульфат-ионом с такой же константой равновесия¹¹, как и *tris*(этилендиамин)никель (II). Это свидетельствует о влиянии на ассоциацию заряда комплексного катиона и об очень малом вкладе других факторов. Однако *tris*(этилендиамин)кобальт (II)¹⁶ обладает значительно меньшей способностью к взаимодействию с сульфат-ионом, что противоречит заключению о доминирующем влиянии заряда. Отмеченные здесь свойства ВКС, на наш взгляд, еще очень слабо изучены и требуют широкой проверки на других примерах.

Опубликован ряд работ¹⁸⁻²² по изучению ВКС лабильных, но весьма прочных комплексов кобальта (II), внутренняя сфера которых насыщена тридентатными лигандами — трипиразолилметаном. Исследования ВКС проводились методом ЯМР. Измерялись химические сдвиги сигналов протонов или ^{19}F у внешнесферных лигандов, представленных различными молекулами и ионами. В качестве внешних лигандов использовались пиридин, анилин (или его замещенные), метанол, ацетонитрил, ацетон, бензол, гексафторофосфор (V) и т. д. Показано, что нейтральные молекулы присоединяются во внешней сфере по оси z ^{18, 19}, а анионы — по оси x ²¹. Такое различие объяснено вкладом в образование внешнесферных связей электростатических и ван-дер-ваальсовых сил. Вклад последних подтвержден²² увеличением констант ассоциации с ростом дипольного момента растворителя. Данные этих работ показали наличие у внешней сферы определенной конфигурации, которая определяет собою каталитический эффект²⁰.

Аналогичное исследование методом ЯМР проведено²³ для дипириддин-бис(ацетилацетон)кобальта (II) в циклогексаноне. Изучено ступенчатое взаимодействие с хлороформом и хлористым метилом. Обна-

ТАБЛИЦА 2

Поглощение ($\bar{\epsilon}$) ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) в 1 M растворах Li_nL
при ионной силе 3,0 (LiClO_4)

Ион лиганда	Cu^{2+} ($\lambda = 800 \text{ нм}$)	Тип комплекса	Co^{2+} ($\lambda = 510 \text{ нм}$)	Тип комплекса	Ni^{2+} ($\lambda = 720 \text{ нм}$)	Тип комплекса
Перхлорат	11,9	BKC	5,5	BKC	2,2	BKC
Сульфат	12,1	BKC	5,6	BKC	2,3	BKC
Фторид	>12,5	BKC, BNK	5,5	BKC	2,2	BKC
Хлорид	22,3	BNK	6,0	BKC	2,2	BKC
Бромид	21,8	BNK	5,9	BKC	2,2	BKC

режено, что внешнесферная ассоциация протекает за счет уменьшения энталпии с резким уменьшением энтропии ($-20 \text{ э. е. на каждой ступени координации}$). Показано, что внешнесферные лиганды координируются через атомы водорода, обращенные к внутрисферным лигандам в экваториальной плоскости.

Экстракционное исследование²⁸ позволило доказать наличие последовательного двойного присоединения во внешней сфере хлороформа к диродано-тетракис(γ -пиколин)кобальту (II) за счет водородных связей хлороформа и π -электронов пиколина.

Однако в системах лабильных BNK наибольшее количество данных получено для ацидо-BKC, образованных акватионами переходных элементов первого ряда с F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и т. д. В этих системах оба типа комплексообразования могут протекать параллельно по пути формирования внутри- и внешнесферных ассоциатов. В таких случаях спектр поглощения в видимой области, обусловленный нарушением симметрии внутренней сферы, изменяет свою интенсивность. В табл. 2 приведены данные об изменении поглощения некоторых катионов в сравнимых условиях^{39, 101-103}.

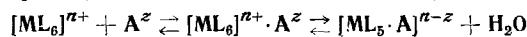
Результаты, представленные в табл. 2, свидетельствуют по крайней мере о сосуществовании BKC и BNK для большинства ассоциатов меди (II) и преимущественно BKC — для кобальта (II) и никеля (II).

К такому же выводу приводят и результаты измерения теплот образования этих комплексных соединений. В табл. 3 приведены данные определения ΔH° и ΔS° разными авторами и качественная оценка доминирующего типа комплексов в реакционной смеси. В качестве критерия для выбора приведены также данные инертных комплексов, которые образуют только BKC.

Цифровой материал табл. 3 позволяет применить изложенный выше термодинамический критерий и сделать вывод о преимущественном типе комплексообразования в системах лабильных соединений. По-видимому, проведение аналогии с инертными BKC по термодинамическим свойствам вполне обосновано, так как кинетические свойства не должны влиять на термодинамику соединений. BKC инертных «гидрофильных» комплексных катионов характеризуются малыми ΔH и, как правило, положительными значениями ΔS , в то время как для BNK эти величины более положительны. Ионная сила мало влияет на величину ΔH комплексов, но, по-видимому, должна оказывать существенное влияние на изменения энтропии при образовании BKC, поскольку в этом случае имеет место десольватация внешней сферы^{105, 106}. В то же время тщательные калориметрические измерения для BKC инертных комплексов^{15, 30, 125, 126} показали постоянство значений $\Delta S^\circ \approx 15 \text{ э. е. для «гидрофильных» комплексных катионов любого заряда}$

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические данные внутри- и внешнесферного комплексообразования
(при 25° С) инертных, а также лабильных комплексов, согласно равновесиям:



Состав комплекса в растворе	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , кал/моль·град	Ионная сила	Тип комплекса	Ссылки
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$	7,2	29	1,0*	BHK	10
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	0	5	1,0*	BKC	10
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	5,0	23,3	0	BHK	118
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	6,6	—	5,1	BHK	119
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot \text{Cl}^-$	-0,43	-1,7	1,0	BKC	120
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$	3,7	17	1,0	BHK	32,10
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ \cdot \text{SO}_4^{2-}$	1,6	16,5	0	BKC	126
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	-4,1**	-6,2	0,3	BKC	121
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	0,85	16	0	BKC	126
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	0,7	15	0	BKC	126
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	-0,3	4	1,0	BKC	32,10
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot \text{Cl}^-$	0,6	—	1,0	BKC	122
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	-0,5	14,2	0	BKC	126
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	1,1	17	0	BKC	125
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-}$	4,9	22	0,5	BKC	125
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-}$	1,0	16	0	BKC	125
$[\text{IrEn}_3]^{3+} \cdot \text{CO}_3^{2-}$	-0,2	13,7	0	BKC	125
$[\text{CoEn}_3]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	2,0	10	0,5	BKC	125
$[\text{CoEn}_3]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	1,4	14	0	BKC	125
$[\text{CoEn}_3]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	-0,5	13,5	0	BKC	126
$[\text{CoEn}_3]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	0,3	6,5	0,5	BKC	126
$[\text{Co Dipy}_3]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	-8	-13	0	BKC	15
$[\text{Co Phen}_3]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$	-6	-10	0	BKC	15
$[\text{CuCl}]^+$	2,9	7,0	3,0	BHK	101
$[\text{CuCl}]^+$	3,2	10,6	4,0	BHK	127
$[\text{NiCl}]^+$	1,10	2,9	4,0	BKC, BHK	127
$[\text{CoCl}]^+$	0,62	1,3	4,0	BKC	127
$[\text{MnCl}]^+$	1,40	4,5	4,0	BHK, BKC	127
$[\text{ZnCl}]^+$	1,2	4,8	4,0	BHK, BKC	127
$[\text{FeCl}]^{2+}$	4,2	16	1,0	BHK	10
$[\text{FeCl}]^{2+}$	3,4	16	3,7	BHK	10
$[\text{CuBr}]^+$	3,0	7,5	3,0	BHK	101
$[\text{CuBr}]^+$	0,9	2,8	2,0	BHK, BKC	123
$[\text{CuBr}]^+$	1,0	3,0	2,0	BHK, BKC	123
$[\text{NiBr}]^+$	0,08	-0,27	2,0	BKC	123
$[\text{NiBr}]^+$	2,8	5,5	3,0	BHK, BKC	101
$[\text{CoBr}]^+$	2,20	3,5	3,0	BHK, BKC	101
$[\text{CoBr}]^+$	0,15	0	2,0***	BKC	123
$[\text{ZnBr}]^+$	0,0	-2,75	4,5	BKC	124
$[\text{CuSO}_4]$	1,22	14,6	0	BHK, BKC	10,123
$[\text{CuSO}_4]$	0,38	2,0	4,0	BKC	127
$[\text{NiSO}_4]$	0,41	14,1	0,0	BKC	10
$[\text{NiSO}_4]$	0,58	3,0	3,0	BKC	101
$[\text{NiSO}_4]$	-0,41	2,2	4,0	BKC	127
$[\text{CoSO}_4]$	0,50	13,9	0	BKC	10
$[\text{CoSO}_4]$	0,62	3	3,0	BKC	101
$[\text{CoSO}_4]$	-0,64	0,1	4,0	BKC	127
$[\text{FeSO}_4]$	0,56	12,0	0	BKC	123
$[\text{MnSO}_4]$	0,61	15,2	0	BKC	10
$[\text{MnSO}_4]$	2,3	7	3,0	BHK, BKC	101
$[\text{MnSO}_4]$	1,4	4,5	4,0	BHK, BKC	127

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Состав комплекса в растворе	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , кал/моль·град	Ионная сила	Тип комплекса	Ссылки
[ZnSO ₄] ⁺	0,63	13,5	0	BKC	123
[ZnSO ₄] ⁺	0,72	3,5	3,0	BKC	101
[ZnSO ₄] ⁺	0,57	4,7	4,0	BKC	127
[NiS ₂ O ₃] ⁺	0,11	1,2	1,0	BKC	105
[CoS ₂ O ₃] ⁺	0,12	1,2	1,0	BKC	105
[CuF] ⁺	3,2	15,5	3,0	BHK	103
[MnF] ⁺	3,6	10,5	3,0	BHK	103
[CoF] ⁺	3,3	14,0	3,0	BHK	103
[NiF] ⁺	1,4	8,0	3,0	BKC, BHK	103
[ZnF] ⁺	2,2	11,5	3,0	BKC, BHK	103
[CuClO ₃] ⁺	-1,55	-6,8	1,0	BKC	106
[NiClO ₃] ⁺	-1,26	-5,8	1,0	BKC	106
[CoClO ₃] ⁺	-0,65	-4,2	1,0	BKC	106
[MnClO ₃] ⁺	-1,24	-5,4	1,0	BKC	106
[ZnClO ₃] ⁺	-1,04	-4,0	1,0	BKC	106

* Температура 60° С.

** Определено по изменениям температурной зависимости константы образования.

*** Температура 40° С.

с двухзарядными анионами при ионной силе, равной нулю. По аналогии иногда можно ответить на вопрос о доминирующем типе ВКС для лабильных аквакомплексов и для других «гидрофильных» комплексов (табл. 3).

Большинство результатов, полученных в соответствии с термодинамическим критерием, согласуется со спектральными измерениями растворов солей 3d-металлов. К сожалению, калориметрических данных о комплексообразовании при нулевой ионной силе еще недостаточно. Развитие работ в этом направлении необходимо. В то же время следует указать на ограниченность термодинамического критерия. Он неприменим к «мягким» акцепторам и донорам и «гидрофобным» ионам (см. ВКС [CoDipy₃]³⁺ и [Co Phen₃]³⁺, табл. 3), у которых процессы гидратации и сольватации вносят меньшую долю в изменение свободной энергии^{9, 10, 15, 30}.

Аруга^{105, 106} отнес монолигандные ассоциаты Co (II) и Ni (II) с тиосульфат-ионом в растворах, а также Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) и Zn (II) с нитрат- и хлорат-ионами преимущественно к внешнесферному типу на основании отрицательных значений ΔS при ионной силе 1,0. При значениях $\Delta S = -1,2 \div -6,8$ э. е. величина ΔH составляла $-0,65 \div -1,55$ ккал/моль⁻¹, что, по-видимому, характеризует взаимодействие ионов класса *a*.

Ларссон¹⁰⁷ рассчитал ΔS° для диссоциации ВКС типа $M\text{SO}_4$, где $M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Ca^{2+} . Эти функции оказались лежащими в пределах $-14,7 \div -17,8$ э. е. Теоретически парциальные мольные энтропии ΔS° для ВКС отличаются от ΔS° для ВНК на величину энтропии освобождения воды (7,3 э. е.). Тогда, судя по ΔS° , сульфаты цинка (II) и магния (II) должны быть в виде ВКС, но сульфаты кальция (II) и кадмия (II) — преимущественно ВНК¹⁰⁷.

Определение раздельных констант устойчивости ВНК и ВКС, как отмечалось выше, может быть проведено с приближениями, причем для большинства методов без оценки степени приближения. Наиболее достоверные результаты получены пока релаксационными и спектрометрическими методами, причем в последнем использована зависимость равновесий от состава растворителя. В табл. 4 систематизированы ре-

ТАБЛИЦА 4

Константы устойчивости внутри- и внешнесферных комплексов аква-ионов *d*-элементов состава 1:1 с различными лигандами (25, 0° С)

Ион-лиганд	$\beta_{10}, \frac{\omega_{01}}{\beta_{10} + \omega_{01}}$ или	Ионная сила	Тип комплекса	Метод определения *	Ссылки
<u>Cu^{2+}, aq</u>					
SO_4^{2-}	178	0	BKC	СФ	42
SO_4^{2-}	6,0	1,0	BKC	СФ	127
SO_4^{2-}	5,0	3,0	BKC	СФ	38,39,101
SO_4^{2-}	2,3	3,0	BKC	СФ	127
SO_4^{2-}	3,3	4,0	BKC	СФ	127
NO_3^-	2,0	0	BKC	СФ	45
NO_3^-	1,4	1,0	BKC	КИН	106,128
NO_3^-	0,40	3,0	BKC	СФ	45
ClO_3^-	2,2	1,0	BKC	КИН	106,128
F^-	11,4	3,0	BHK, BKC	СФ, К	103
Cl^-	0,87	3,0	BHK	СФ	39,45
Cl^-	0,80	2,39	BHK	СФ	93
Cl^-	0,58	3,0	BHK	СФ	127
Cl^-	1,72	0	BHK	СФ	42,45
Cl^-	1,63	0	BHK	СФ	93
Cl^-	0,95	4,0	BHK	СФ	127,1
Br^-	0,28	3,0	BHK, BKC	СФ	38,38,101
Br^-	0,25	1,857	BHK, BKC	СФ	95
Br^-	0,60	4,0	BKC	СФ	127,1
SCN^-	82	3,0	BHK, BKC	СФ	38
SiF_6^{2-}	0,8	1,0	BHK	ЯМР	71
SiF_6^{2-}	5	1,0	BKC	ЯМР	71
GeF_6^{2-}	0,8	1,0	BHK	ЯМР	71
GeF_6^{2-}	5	1,0	BKC	ЯМР	71
SnF_6^{2-}	0,7	1,0	BHK	ЯМР	71
SnF_6^{2-}	5	1,0	BKC	ЯМР	71
TiF_6^{2-}	1,0	1,0	BHK	ЯМР	71
TiF_6^{2-}	7	1,0	BKC	ЯМР	71
<u>Ni^{2+}, aq</u>					
SO_4^{2-}	120	0	BKC	СФ	127
SO_4^{2-}	1,8	3,0	BKC	Р, П	38
SO_4^{2-}	3,2	4,0	BKC	СФ	127
F^-	5,8	3,0	BKC	К, П	103
Cl^-	1,63	0	BKC	СФ	127
Cl^-	0,20	1,0	BKC	СФ	129
Cl^-	0,27	3,0	BKC	СФ	38
Cl^-	0,50	3,0	BKC	СФ	127
Cl^-	0,39	—	BKC	П	94
Br^-	1,04	0	BKC	СФ	127
Br^-	0,43	1,0	BKC	СФ	129
Br^-	0,15	3,0	BKC	СФ	38
SCN^-	21,7	3,0	BKC	СФ	38
SCN^-	12	—	BHK	ИК	85
SCN^-	3	—	BKC	ИК	85
GeF_6^{2-}	15	1,0	BKC	ЯМР	71
GeF_6^{2-}	1,7	1,0	BHK	ЯМР	71

ТАБЛИЦА 4 (Продолжение)

Ион-лиганд	β_{10} , ω_{01} или $\beta_{10} + \omega_{01}$	Ионная сила	Тип комплекса	Метод определения *	Ссылки
<u>Ni^{2+}, aq</u>					
SnF_6^{2-}	15	1,0	BKC	ЯМР	71
SnF_6^{2-}	1,7	1,0	BHK	ЯМР	71
SiF_6^{2-}	15	1,0	BHK	ЯМР	71
SiF_6^{2-}	1,7	1,0	BHK	ЯМР	71
TiF_6^{2-}	17	1,0	BKC	ЯМР	71
TiF_6^{2-}	4,9	1,0	BKC	ЯМР	71
NO_3^-	1,02	1,0	BKC	КИН	106, 128
ClO_3^-	2,2	1,0	BKC	КИН	106, 128
<u>Co^{2+}, aq</u>					
SO_4^{2-}	102	0	BKC	СФ	127
SO_4^{2-}	1,65	1,0	BKC	СФ	129
SO_4^{2-}	1,70	3,0	BKC	P, П	38
SO_4^{2-}	3,2	3,0	BKC	СФ	127
F^-	4,4	3,0	BKC	K, П	103
Cl^-	2,2	0	BKC	СФ	127
Cl^-	0,43	1,0	BKC	СФ	129
Cl^-	0,57	3,0	BKC, BHK	СФ	38
Cl^-	0,32	—	BKC	П	94
Cl^-	0,43	—	BHK	П	94
Br^-	1,7	0	BKC	СФ	127
Br^-	1,47	1,0	BKC	СФ	129
Br^-	0,49	3,0	BKC	СФ	38
Br^-	0,41	3,0	BKC	СФ	127
SCN^-	18,7	3,0	BKC, BHK	СФ	38
SiF_6^{2-}	25	1,0	BKC	ЯМР	71
SiF_6^{2-}	2,0	1,0	BHK	ЯМР	71
CrF_6^{3-}	25	1,0	BKC	ЯМР	71
CrF_6^{3-}	2,2	1,0	BHK	ЯМР	71
TiF_6^{2-}	33	1,0	BKC	ЯМР	71
TiF_6^{2-}	2,8	1,0	BHK	ЯМР	71
<u>Fe^{3+}, aq</u>					
SO_4^{2-}	580	4,0	BHK, BKC	СФ	130
SO_4^{2-}	5,0	3,0	BHK, BKC	П	132
Cl^-	14,4	4,0	BHK, BKC	P, K	130
Cl^-	3,0	1,0	BHK	КИН	131
Cl^-	2,2	1,0	BKC	КИН	131
Br^-	2,3	4,0	BKC, BHK	СФ, P, K	130
SCN^-	155	4,0	BHK	СФ, P	130
HCOO^-	$3,4 \cdot 10^3$	4,0	BHK	СФ	130
CH_3COO^-	$2,9 \cdot 10^5$	4,0	BHK	СФ	130
<u>Mn^{2+}, aq</u>					
SO_4^{2-}	22,4	0	BHK, BKC	П	127
SO_4^{2-}	3,3	1,0	BHK, BKC	П	127
SO_4^{2-}	1,7	3,0	BHK, BKC	П	107
SO_4^{2-}	1,62	3,0	BHK, BKC	СФ	101

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

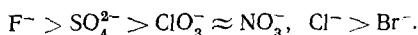
Ион-лиганд	β_{10}, ω_{01} или $\beta_{10} + \omega_{01}$	Ионная сила	Тип комплекса	Метод определения *	Ссылки
<u>Mn²⁺, aq</u>					
Cl ⁻	2,68	0	BHK, BKC	П	127
Cl ⁻	1,7	3,0	BHK, BKC	СФ	62
Cl ⁻	0,78	3,0	BHK, BKC	П	127
Cl ⁻	0,22	3,0	BKC	ЭПР	62
Br ⁻	1,53	0,0	BHK, BKC	П	127
Br ⁻	1,34	3,0	BHK, BKC	СФ	62
Br ⁻	0,4	3,0	BHK, BKC	П	127
Br ⁻	0,17	3,0	BKC	ЭПР	62
S ₂ O ₄ ²⁻	18	—	BKC	ЭПР	63
S ₂ O ₄ ²⁻	4	—	BHK	ЭПР	63
SCN ⁻	9,4	3,0	BHK, BKC	СФ	130

* Обозначения: СФ — спектрофотометрия, КИН — кинетический метод, К — калориметрия, Р — растворимость, П — потенциометрия.

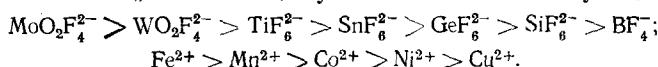
зультаты определения констант устойчивости BKC и BHK различными методами в системах лабильных комплексов. В табл. 4 включены также результаты определений суммарных констант устойчивости для систем, в которых доказано появление обоих видов соединений, причем определение вида комплекса дано по экспериментальным критериям каждого метода.

Большое число приведенных в табл. 3 и 4 результатов однозначно указывает на доминирование внешнесферного взаимодействия в водных растворах солей многих ионов 3d-элементов. Ионы никеля (II), кобальта (II) и меди (II) образуют в основном внешнесферные формы типа $\{[M(H_2O)_6] \cdot L\}$, тогда как комплексы марганца (II) и железа (III) обладают смешанным составом. Устойчивость чисто внешнесферных форм изменяется в большинстве систем по следующему ряду металлов: $Cu^{2+} > Ni^{2+} \geqslant Co^{2+} > Mn^{2+} \ll Fe^{3+}$, что является полной аналогией с внутрисферным комплексообразованием и в такой же степени соответствует энергии стабилизации кристаллическим полем.

По-видимому, размеры лигандов также играют определенную роль при образовании BHK. Крупные многоатомные ионы SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , SiF_6^{2-} реже, чем одноатомные (F^- , Cl^-), образуют BHK. Порядок устойчивости BKC при замене лиганда следующий:



Систематическое исследование BHK и BKC двухвалентных марганца, кобальта, никеля и меди проведено⁷¹ методом ЯМР по химическим, парамагнитным и изотопным сдвигам, по ширинам линий, а также константам спин-спинового и сверхтонкого взаимодействия. В качестве лигандов использовались фторидные и оксифторидные комплексы ряда металлов. Эти крупные анионы образовывали в основном BKC. Если считать, что сделанные допущения^{67, 71} при расчете констант ассоциации не вносят больших ошибок, то склонность этих ионов к образованию как BHK, так и BKC уменьшается в следующих рядах:



Такие ряды определяются не только зарядами и размерами ионов, но

и природой связи М—F, а также лабильностью гидратной оболочки катиона.

Однако обращает на себя внимание весьма существенное различие в данных о стабильности рассматриваемых ассоциатов. Константы устойчивости последних, по данным новых исследований⁷¹, значительно выше, чем по результатам ранее выполненных работ, хотя метод изучения и условия аналогичны.

Интересно отметить, что тетрафториды молибденила и вольфрамила взаимодействуют⁷¹ посредством фторид-ионов, находящихся в *транс*- и *цикло*-положениях к кислороду, образуя с катионами экваториальные и аксиальные ВКС, из которых доминируют первые.

При внешнесферном комплексообразовании существенную роль играет ассоциация катиона с перхлорат-ионами солевого фона. Зависимость констант устойчивости от ионной силы раствора должна быть большой, что в действительности и имеет место. Все же, несмотря на конкуренцию перхлорат-иона, приведенные ряды лигандов подтверждают преимущественно ионное взаимодействие, как это и предполагалось для внешнесферного комплексообразования⁷.

Общей закономерностью ВКС является их малая термодинамическая прочность. Для случая прочного общего комплексообразования, например железа (III) с ацетат- или формиат-ионами, ВКС термодинамически себя не проявляют и играют только кинетическую роль.

Следует отметить, что термодинамические закономерности образования ВКС принципиально меняются¹⁵ при переходе от «гидрофильных» к «гидрофобным» комплексным катионам. Рассмотренные выше термодинамические параметры, указывающие на строение образующихся ассоциатов, справедливы только при взаимодействии внешнесферных лигандов с «гидрофильными» комплексными катионами.

Из анализа данных по устойчивости ВКС 3d-металлов видно, что порядок изменения стабильности по рядам металлов мало зависит от природы аниона, находящегося во внешней сфере. Это указывает на большую роль центрального атома во внешнесферной связи, которая, вероятно, испытывает его влияние вследствие изменения свойств координированного внутрисферного лиганда.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ (*s*-, *o*-), РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И АКТИНИДНЫХ МЕТАЛЛОВ (*f*-МЕТАЛЛОВ)

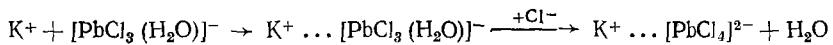
Металлы, валентность которых определяется только *s*- и *p*-электронами, в водных растворах существуют в виде одно- или двухзарядных ионов. Это, в частности, щелочные и щелочно-земельные металлы. Прочность гидратных оболочек этих ионов велика и возрастает с уменьшением их атомного веса.

Водные растворы большинства солей этих металлов с однозарядными анионами при концентрациях ниже границы полной гидратации содержат только внешнесферные ассоциаты. Прочность таких ассоциатов обычно возрастает с уменьшением стабильности сольватной оболочки, т. е. от лития к цезию и от бериллия к барнию^{28, 29}. Склонность к ассоциации с гидроксил-, фторид-, ацетат-, лактат- и с подобными им ионами меняется в обратном направлении, указывая на доминирующее влияние внутрисферного взаимодействия.

Электролиты на основе этих металлов 1—2 и 2—2 валентных типов в разбавленных водных растворах часто находятся в виде внешнесферных ассоциатов. Вклад внутрисферного взаимодействия в этих растворах

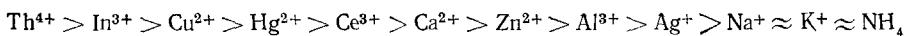
резко возрастает, становясь доминирующим, при переходе от 1—2 к 2—2 валентным электролитам, при замене слабо поляризуемых на сильно поляризуемые анионы с высокой электронодонорной способностью, при увеличении концентрации растворов. Справедливость указанных выше положений подтверждается данными различных методов исследования, находящихся в хорошем согласии^{28, 29}.

Довольно обширная информация по термодинамике ассоциатов комплексных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов рассмотрена в работах^{2, 3}. Она однозначно свидетельствует о том, что комплексные анионы во многом аналогичны простым анионам по способности к присоединению во внешней сфере аквакатионов щелочных и щелочноземельных металлов. Однако внешнесферная ассоциация малопрочных комплексных анионов с катионами обычно приводит к дополнительному вхождению простых анионов-лигандов во внутреннюю сферу комплексного аниона из-за снижения отрицательного заряда всего ассоциата за счет взаимодействия комплексного аниона с катионом щелочного или щелочноземельного металла²:



Взаимодействие трех- и четырехзарядных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов определяется природой анионов. В таких системах анионы обычно входят во внутреннюю координационную сферу, вытесняя воду, и лишь иногда в небольшом числе систем образуя смеси ВНК и ВКС^{2, 3}. Хорошим примером таких ВКС⁸⁶, судя по ИК-спектрам растворов, являются соединения магния и кальция с некоторыми двух-, трех- и четырехзарядными лигандами типа $CH_3PO_4^{2-}$, $CH_3P_2O_7^{3-}$ и $AP_3O_10^{4-}$, где A — аденоzin. Интересно отметить, что эти лиганды образуют также в основном ВКС с двухзарядными ионами марганца, кобальта и никеля, но входят во внутреннюю сферу меди(II) и цинка(II)⁸⁶. На наш взгляд, справедливость этих положений нуждается в подтверждении.

С другой стороны, иногда даже при взаимодействии с однозарядными анионами катионы щелочных и щелочноземельных металлов, (а также катионы *p*- и *f*-металлов) при достаточно высоких концентрациях водных растворов снижают симметрию сложных лигандов. Так, спектры комбинационного рассеяния однозначно показывают⁹⁰ снижение симметрии нитрат-иона до C_{2v} . Этот эффект ослабляется в ряду катионов:



Полагают⁹⁰, что понижение симметрии является результатом образования ионных пар. Полос поглощения, соответствующих комбинациям связи M—O, не обнаружено, но, учитывая низкую чувствительность спектров КР, полностью исключить наличие ковалентных связей во всех исследованных системах нельзя. Можно утверждать¹³⁵, что в растворах нитратов щелочных металлов образуются только ВКС, но, судя по соотношению КР- и ИК-спектров нитрат-ион частично входит во внутреннюю сферу катионов цинка(II), меди(II), ртути(II), кальция, индия(III) и церия(III)^{136, 137}.

Снижение симметрии лиганда не всегда может служить критерием наличия ВНК- или ВКС-взаимодействия, так как тетраэдрическая структура сульфат- и перхлорат-ионов не искажается¹³⁵ некоторыми катионами. В разбавленных растворах, например, сульфат-ион действительно не входит во внутреннюю сферу многих катионов, но при повыше-

ТАБЛИЦА 5

Термодинамические константы образования $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4$ и его перехода в $[\text{BeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ при 25°C и нулевой ионной силе раствора¹⁴³

Комплекс и равновесие	$\omega_{61} (K_{II})$	$\Delta H^\theta, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S^\theta, \text{ э. е.}$	$\Delta V^\theta, \text{ см}^3/\text{моль}$
$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$	$100 \pm 20 (0,65 \pm 0,1)$	$1,4 \pm 0,8 (0,9 \pm 0,3)$	$14,0 \pm 0,3 (2,2 \pm 1,5)$	$10 \pm 3 (3 \pm 2)$

нии концентрации основная часть ВКС переходит в ВНК. Это обнаружено⁸³ на сульфатных комплексах алюминия и некоторых других металлов^{138, 139}.

Показано^{140, 141}, что *s*- и *p*-металлы в перхлоратных растворах более энергично связывают, поляризуют и структурируют воду во внешней сфере, чем *d*-элементы, которые внешнесферную воду скорее деструктурируют. Следовательно, процесс образования ВКС у *s*- и *p*-металлов должен более четко представлять собой замещение или вытеснение внешнесферных молекул воды. С этой точки зрения интересны исследования^{53, 142–144} ассоциации бериллия (II) с сульфат-ионом, подробно обсужденные в работе¹⁴³. Для иллюстрации в табл. 5 приведены термодинамические функции внешнесферного комплекса $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4$ и его перехода во внутрисферный $[\text{BeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, полученные в результате измерений времени релаксации скачка давления¹⁴⁴ и применения метода итерации^{52–54, 142}.

Данные табл. 5 показывают, что в системе сульфатных комплексов бериллия доминируют ВКС, которые образуются при возрастании энтропии и молярного объема. Эти ВКС состоят из тетраэдров $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и сульфат-ионов, находящихся в контакте с тремя молекулами воды тетраквобериллия¹⁴³. Изменение энтропии при образовании ВКС аквакомплексами тетраэдрического строения такое же, как и при образовании «гидрофильных» ВКС октаэдрического строения^{15, 30}.

Аналогичным методом измерения скачка давления исследованы сульфатные комплексы алюминия и галлия¹⁴⁵. У этих соединений в растворах с ионной силой 0,1 в еще большей степени, чем у бериллия, обнаружено доминирование ВКС. Здесь константа равновесия превращения ВКС во ВНК лежит в пределах 10^{-2} – 10^{-4} .

Если сопоставить моносульфатные комплексы алюминия (III), галлия (III) и индия (III), то оказывается, что в этом ряду вклад внутрисферного взаимодействия в общее комплексообразование нарастает от Al(III) к In(III) .

В большом числе работ^{134, 146–166} указывается на значительный вклад или полное доминирование ВКС металлов с однозарядными анионами в водно-солевых растворах. Увеличение степени образования ВНК наблюдается с увеличением концентрации солевого фона. Происходящее при этом уменьшение активности воды, как и при введении неводных растворителей, особенно сильно влияет на характер комплексов легких лантанидов¹⁶². Это связано с большей прочностью аквакомплексов иттриевой группы по сравнению с цериевой¹⁵⁶.

Влияние неводных растворителей на образование ВКС лантанидов определяется главным образом диэлектрической проницаемостью среды, а на образование ВНК большее влияние оказывают донорные свойства молекул растворителя¹⁶³. Однако есть вызывающее сомнения утверждение¹⁵⁶, что эрбий (III) в метаноле не образует ВНК; по этому поводу известны возражения¹⁶⁵. Наблюдаются разногласия и в оценке образо-

вания ВКС лантанидов, например в вопросах о связи перхлорат-иона с внутренней сфере^{165, 162}, о чисто внутрисферном характере фторидных и иодатных ассоциатов¹⁵⁵. Не выяснена причина наличия ковалентной связи лантанидов с нитрат-ионами в водных растворах¹⁶⁷ и отсутствие таковой в трибутилфосфатных растворах¹⁴⁷.

Попытки решить вопрос о внутри- или внешнесферном характере комплексов лантанидов с однозарядными анионами на основании значений изменений энタルпии и энтропии сомнительны. Это связано с тем, что значения указанных функций малы и обычно определяются по температурной зависимости констант равновесий^{28, 29}. При переходе к двух- и трехзарядным анионам, как можно проследить на примере комплексов с SO_4^{2-} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, вклад лантанидных ВНК увеличивается¹⁶⁸⁻¹⁷².

ВКС актинидных ионов исследованы менее подробно, чем лантанидных. Хорошо изучены хлоридные, роданидные и полиаминокарбоксилатные комплексы трехвалентных актинидов. Внутрисферные полиаминокарбоксилатные комплексы актинидов устойчивее, чем лантанидов¹⁷³⁻¹⁷⁶. Константы устойчивости хлоридных комплексов в 1—4 M по LiCl растворах для трехвалентных актинидов и лантанидов с одинаковыми ионными радиусами почти идентичны^{150, 177}. В указанных условиях образуются только ВКС¹⁵⁰. В 10 M по LiCl растворах актиниды (III) образуют в основном ВНК¹⁷⁸, как и лантаниды, причем актинидные комплексы прочнее лантанидных. Аналогичное положение наблюдается^{151, 174, 179-183} и при сравнении констант устойчивости нитратных и роданидных комплексов лантанидов и актинидов. Близкие по величине константы устойчивости позволяют определить тип координации (во внутренней или внешней сфере) путем анализа изменений энталпии и энтропии^{151, 174, 180}.

Наблюдаются заметные отличия в поведении ВКС актинидов от лантанидных комплексов. В водных растворах хлоридов и перхлоратов лантанидов без добавки лигандов образуются только ВКС¹⁸⁴, так же как и в разбавленных растворах нитратов. Судя по теплотам разбавления растворов этих солей, их поведение определяется двухгрупповым эффектом¹⁸⁴, т. е. влиянием свойств цериевой и иттриевой групп. Кажущиеся моляльные энталпии водных растворов этих солей (особенно четко для хлоридов) возрастают с увеличением радиуса катионов, что связано с наличием у последних гидратных оболочек. Подобного эффекта для актинидных комплексов не обнаружено.

Сульфатные комплексы актинидов (III), вероятно, имеют такой же вклад внешнесферного взаимодействия, как и их лантанидные аналоги, т. е. ~10%^{169, 185}. Образование ВКС при взаимодействии тория (IV) и нептуния (IV) с сульфат-ионом^{10, 186} заметного эффекта не вносит.

В работе¹⁸⁷ обсуждены основные причины, обусловливающие вклады различных типов сил в образование ВКС и ВНК. Аналогичные попытки в более общем виде сделаны и раньше^{1-10, 188}.

V. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВНЕШНЕСФЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАБИЛЬНЫХ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Рассмотренные выше положения и некоторые цитируемые ниже литературные данные позволяют сформулировать ряд закономерностей внешнесферного взаимодействия.

В большинстве систем лабильных комплексов в качестве координационных «центров», формирующих внешнюю (вторую) координационную сферу, как и у инертных комплексов, выступают координационнонасыщенные катионы и в меньшей степени — анионы. Комплексные ка-

тионы с лабильной первой координационной сферой, как и с инертной, последовательно взаимодействуют с лигандами второй сферы, которые располагаются в определенных точках пространства, определяемых внутрисферными лигандами. Это хорошо подтверждается^{18–23, 189, 190} изучением инертных и особенно лабильных ВКС, у которых прочность связей во второй сфере, как правило, значительно ниже, чем в первой. Силы такого взаимодействия преимущественно электростатические: $(ML_6)^{n\pm} \dots A^{m\pm}$.

Наряду с этим большое число экспериментальных данных по равновесиям инертных и лабильных^{3–5, 14, 15} соединений, в особенности нейтральных частиц¹⁶, по структурным данным, полученным методами ЯМР^{18–23, 67–80}, ЭПР^{27, 62–65}, рентгенографии¹¹², по влиянию неводных добавок^{45, 47, 95, 198, 199} подтверждает важную роль внутрисферного лиганда^{3, 143, 199} во внешнесферных взаимодействиях. На первый план выходит донорно-акцепторное взаимодействие внешнесферного лиганда с активными центрами внутренней сферы. Этот вид взаимодействия включает также и водородную связь¹³⁸. Схема взаимодействия выглядит так $[M(L_6—I)] \dots A$, где $(L_6—I)$ — лиганды, содержащие свободные донорные или акцепторные атомы I.

Координационное число, строение, характер связи и влияние ВКС на внутреннюю сферу определяется типом взаимодействия $I \rightleftharpoons A$. Понятие внешнесферного комплекса при таком подходе становится значительно шире.

Термодинамические свойства ВКС определяются вкладами электростатического и донорно-акцепторного взаимодействий. Во многих системах термодинамическая прочность связывания лигандов в первой и второй координационных сферах соизмерима². В таких случаях обычно не удается наблюдать ступенчатого внешнесферного взаимодействия. Первый лиганд, присоединившись во внешней сфере, затем переходит во внутреннюю сферу. Так ведут себя, например^{43–45, 127}, лиганды-анионы по отношению к сольватированным катионам. В указанных системах эффект внешнесферного взаимодействия проявляется наиболее заметно при присоединении первого лиганда и резко убывает⁸², когда первый лиганд вошел во внутреннюю сферу.

Рассматриваемые ниже закономерности относятся к присоединению во внешней сфере первого лиганда. Этот лиганд, как и при ступенчатом взаимодействии во второй сфере, присоединяется в геометрически определенные энергетически выгодные положения комплексного катиона с насыщенной внутренней сферой^{18–23}. Рассматриваемые системы можно разделить на три группы: а) системы с резко доминирующим образованием ВКС; б) системы с соизмеримыми количествами ВКС и ВНК; в) системы с резко доминирующим образованием ВНК. Исследование систем первого и третьего типов можно проводить обычными методами, пренебрегая образованием ВНК или ВКС. Таких систем большинство.

Основные осложнения возникают при наличии соизмеримых количеств ВКС и ВНК. На образование ВКС и ВНК сильно влияет ионная сила раствора и неводные добавки^{45, 127, 189, 191}. Увеличение ионной силы и доли неводной добавки уменьшает вклад ВКС и увеличивает вклад ВНК. Достаточно большое снижение ионной силы может привести к образованию только ВКС, а увеличение неводной добавки, снижающей диэлектрическую проницаемость среды — к образованию только ВНК. Этими факторами можно пользоваться при оценке долей ВКС и ВНК в системах, где их количества соизмеримы.

Если комплексообразование протекает по схеме: исходные ионы \rightleftharpoons ВКС \rightleftharpoons ВНК (см. равновесие (1)), то суммарная константа равновесия K_1 может быть записана в виде $K_1 = \omega_{01} + \beta_{10} = \omega_{0,1}(1 + K_{\text{п}})$.

Рассмотрим влияние некоторых факторов при доминировании ионных связей на K_1 , $\omega_{0,1}$ и $K_{\text{п}}$. Для серии одинаково заряженных катионов при увеличении их радиусов будет происходить¹⁸⁸ ряд изменений.

1. Понижение притяжения $M-L$ с повышением расстояния между ними. Этот эффект ведет к понижению $\omega_{0,1}$ и $K_{\text{п}}$.

2. Уменьшение локального гидролиза вследствие деполяризации внутрисферной воды, что приводит к понижению $\omega_{0,1}$.

3. а) Уменьшение гидратации катиона, т. е. частичное вытеснение воды, что облегчает доступ аниона в координационную сферу;

б) ослабление гидратации катиона, не сопровождающееся вытеснением воды из его первой сферы, что облегчает входжение L в первую сферу M . Оба эти эффекта повышают $K_{\text{п}}$.

4. Энергия стабилизации аквакатиона, возникающая за счет полярности воды второй сферы, прогрессивно уменьшается с приближением L к M , что ведет к понижению $\omega_{0,1}$ и $K_{\text{п}}$.

Иногда, если M и L сходны по электростатическим свойствам с дипольной молекулой воды, повышение $K_{\text{п}}$ за счет третьего и четвертого факторов может происходить избирательно от увеличения взаимодействия $M-L$ или от повышения дипольного момента воды.

Используя указанные факторы, можно объяснить закономерности изменения многих констант образования ВКС и ВНК.

В подавляющем большинстве рассматриваемых ВКС связь сольватированных M с L является преимущественно ионной, осложненной действием дисперсионных, ван-дер-ваальсовых сил, а также вкладами водородных связей и переноса заряда по схеме $M \leftarrow L$ ¹⁹⁴⁻¹⁹⁷. Как правило, заряды (или заряд и дипольный момент L) и радиусы M и L определяют прочность образующихся ВКС. Вклад за счет энергии стабилизации кристаллическим полем или ковалентности связи $M-L$ может увеличивать $K_{\text{п}}$ и сумму $\beta_{10} + \omega_{0,1}$. С указанных позиций можно объяснить увеличение прочности ВКС с ростом зарядов M и L , но доля ВКС от общего комплексообразования при этом уменьшается.

Анализ термодинамики образования ВНК и ВКС приводит к термодинамическому критерию, который определяет тип доминирующего в системе комплекса. Новые термодинамические результаты вынуждают внести поправку к условиям применения критерия: он применим только к «гидрофильным» катионам и к части «мягких», по терминологии Пирсона, анионов, которые образуют ВКС с преобладающей ионной связью.

Имеющиеся в литературе^{28, 29} данные о ВКС в системах лабильных ВНК относятся, в основном, к M — акцепторам класса a , т. е. «жестким» ионам. У этих акцепторов суммарная стабильность галогенидных комплексов уменьшается в ряду анионов: $F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$. В обратном ряду (от I^- к F^-) обычно нарастает вклад ВНК в общий эффект взаимодействия, хотя часто при одинаковом заряде крупные, например комплексные, анионы образуют соединения с M при увеличении вклада ВКС^{2, 3}.

Для комплексов меди (II) обнаружена повышенная тенденция лигантов входить во внутреннюю сферу по сравнению с никелем (II) и кобальтом (II)^{38, 45, 127, 133}. Вероятно, это свойство можно объяснить анизотропным характером¹⁹⁷ образующихся ВНК меди (II) вследствие эффекта Яна — Теллера.

Все «гидрофильные» комплексные катионы независимо от их состава, структуры и заряда при взаимодействии с двухзарядными анионами образуют монолигандные ВКС с $\Delta S^{\circ} \sim 15 \text{ э. е.}$ ¹⁵ в растворах с нулевой ионной силой. Это пока не совсем объяснимое постоянство ΔS° обнаружено преимущественно на примерах инертных комплексов, и если оно будет

подтверждено для лабильных систем, то проблема идентификации ВКС будет решена.

Данные об изменении стабильности ВКС и их вклада в общий эффект комплексообразования с изменением природы центрального иона противоречивы, хотя иногда отмечается^{127, 192} наличие корреляции с числом *d*-электронов. Однако ясно, что ряды центральных ионов, по которым меняется стабильность ВКС и ВНК, могут быть различными¹²⁷. Эти различия увеличиваются с ростом ковалентности связи M—L в первой координационной сфере и усложнения взаимодействия внутри- и внешнесферного лигандов.

Внешняя координация влечет за собой изменение длины внутрисферной связи^{198, 199} вследствие усиления поляризации лигандов. Это вызывает глубокую перестройку внутренней сферы, что проявляется в усилении кислотных свойств аквационов металлов¹⁹⁹, изменении структуры внутрисферного комплексного соединения в расплаве²⁰⁰ и в кристалле²⁰¹, изменении частот валентных колебаний связей^{202, 203} и, в конечном итоге, изменении реакционной способности соединения²⁰³. Все эти явления, укладывающиеся в фундаментальное понятие взаимного влияния лигандов, имеют специфику индивидуального свойства внешнесферных комплексов, что может быть названо внешнесферным эффектом.

Однако недостаток данных по термодинамике, структуре и кинетическим свойствам ВКС сильно препятствует расширению обобщений. Для получения более глубоких выводов требуется значительное увеличение количества информации в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Бек, Химия равновесий реакций комплексообразования, «Мир», М., 1973, стр. 324.
2. В. Е. Миронов, Докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1963.
3. В. Е. Миронов, Успехи химии, 35, 1102 (1966).
4. В. Е. Миронов, Там же, 39, 702 (1970).
5. Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов, в сб. Термодинамика и структура комплексных и сверхкомплексных соединений, Уч. зап. ЛГПИ им. А. И. Герцена, 385, 4, (1969).
6. M. T. Beck, Coordin. Chem. Rev., 3, 91 (1968).
7. J. Bjerrum, Adv. Chem. Ser., 62, 178 (1967).
8. J. Bjerrum, Proc. III Symp. on Coordination Chemistry (Debrecen, 1970), v. 2, Budapest, 1971, p. 9.
9. S. Arland, Там же, v. 1, p. 13.
10. S. Arland, Coordin. Chem. Rev., 8, 21 (1972).
11. Л. А. Рязанцева, П. Г. Антонов, В. Е. Миронов, Ж. неорган. химии, 14, 3211 (1969).
12. Методы и достижения бионеорганической химии, ред. И. Н. Маров, «Мир», М., 1978.
13. Л. А. Рязанцева, П. Г. Антонов, В. Е. Миронов, Электрохимия, 5, 933 (1969).
14. В. М. Фадеев, Канд. дисс., ЛТИ, Л., 1972.
15. А. К. Пяртман, Канд. дисс., ЛТИ, Л., 1977.
16. А. В. Комарова, Канд. дисс., ЛТИ, Л., 1971.
17. О. И. Койфман, Т. А. Королева, Б. Д. Березин, Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1976, № 20, 78.
18. D. R. Eaton, Canad. J. Chem., 47, 2645 (1969).
19. D. R. Eaton, H. O. Ogorodnyk, L. Seville, Там же, 49, 1218 (1971).
20. D. R. Eaton, Congr. on Bioinorganic Chemistry USA and Canada, Adv. Chem. Ser., 100, 174 (1971).
21. D. R. Eaton, L. Seville, J. P. Jesson, Canad. J. Chem., 49, 2751 (1971).
22. D. R. Eaton, K. L. Chua, Там же, 51, 4137 (1973).
23. А. Н. Щупик, В. М. Новиков, К. И. Замараев, ДАН СССР, 214, 629 (1974).
24. P. Hemmes, Chem. and Biol. Appl. Relaxat. NATO Adv. Study Inst. (Salford, 1974), Dordrecht — Boston, 1975, p. 291.
25. M. Stadnikova, J. Smola, P. Prechtel, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 548 (1976).
26. J. Narbutt, S. J. Siekierski, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 305 (1976).
27. В. И. Ермаков, В. В. Орлов, Е. С. Шапиро, П. А. Загорец, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 67, стр. 124.

28. L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants, Supplement № 1 Chem. Soc.*, London, 1971.
29. R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants, v. 4, Inorganic Complexes*, Plenum Press, N. Y.—London, 1976.
30. М. А. Чугунникова, Канд. дис. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1976.
31. F. Posey, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 75, 1463 (1953).
32. F. Posey, H. Taube, Там же, 78, 15 (1956).
33. W. M. Smithon, J. P. Williams, Там же, 80, 457 (1958).
34. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», М., 1964.
35. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизм химических реакций, «Мир», М., 1971, стр. 39.
36. E. Wendling, O. Buali-Baitich, G. Yaker, Rev. Chim. Miner., 8, 559 (1971).
37. C. K. Jorgensen, Proc. Symp. on Coordination Chemistry, Budapest, 1965, p. 11.
38. В. Е. Миронов, Ю. А. Макашев, И. Я. Маврина, М. М. Крыжановский, Ж. неорг. химии, 15, 1301 (1970).
39. Ю. А. Макашев, М. И. Шалаевская, В. В. Блохин, В. Е. Миронов, Ж. физ. химии, 38, 2066 (1974).
40. Ю. А. Макашев, М. И. Шалаевская, В. В. Блохин, В. Е. Миронов, Там же, 39, 837 (1975).
41. В. Е. Миронов, Ю. А. Макашев, И. Я. Маврина, Д. М. Мархаева, Там же, 32, 2987 (1968).
42. Ю. А. Макашев, Ф. Я. Кульба, М. И. Агаф, Ю. А. Волохов, В. Е. Миронов, Там же, 45, 735 (1971).
43. В. Е. Миронов, Ю. А. Макашев, И. Я. Маврина, Ж. неорг. химии, 14, 1424 (1969).
44. И. Я. Маврина, В. Е. Миронов, Ю. А. Макашев, см.⁵, стр. 153.
45. М. И. Шалаевская, Автореферат канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Л., 1975.
46. L. Johansson, Acta Chem. Scand., 25, 3569 (1971).
47. Ф. Я. Кульба, Ю. А. Макашев, М. И. Шалаевская, XXVIII Герцен. чтения, Химия, ЛГПИ им. А. И. Герцена, Л., 1976, стр. 30.
48. Ф. Россоти, X. Россоти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965, стр. 330.
49. M. Eigen, Disse. Faraday Soc., 17, 194 (1954).
50. M. Eigen, K. Tamm, Z. Electrochem., 66, 107 (1962).
51. I. Petrucci, Ionic Interactions, v. 2, Acad. Press, N. Y.—London, 1971, p. 39.
52. G. Köhler, H. Wendt, Ber. Buns. Geselsch. Phys. Chem., 70, 676 (1966).
53. P. Brumm, U. Rüppel, Там же, 75, № 2, 102 (1971).
54. C. Kalidas, W. Knoche, D. Papadopoulos, Там же, 75, № 2, 106 (1971).
55. А. Каррингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
56. И. Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, «Химия», Л., 1976.
57. В. В. Блохин, Г. К. Рагулин, В. А. Ануфrienko, Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов, 44, 2654 (1970).
58. В. В. Блохин, В. Ф. Ануфrienko, Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов, Там же, 45, 1960 (1971).
59. Н. А. Костромина, в сб. Вопросы кинетики и катализа, Иваново, 1974, вып. 2, стр. 85.
60. R. G. Hayes, R. J. Myers, J. Chem. Phys., 40, 877 (1964).
61. D. C. McCain, R. J. Myers, J. Phys. Chem., 72, 4115 (1968).
62. В. В. Блохин, Л. И. Размысlova, Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов, Научно-технич. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Краткие сообщения, Л., 1972, 51.
63. R. Burlamacchi, E. Tiezzi, J. Molec. Struct., 2, 261 (1968).
64. R. Burlamacchi, E. Tiezzi, J. Phys. Chem., 73, 1588 (1969).
65. R. Burlamacchi, E. Tiezzi, G. Martini, Там же, 74, 8, 1809 (1970).
66. O. Benali-Baitich, E. Wendling, Canad. J. Chem., 54, 878 (1976).
67. R. Haque, N. Cyr, Trans. Faraday Soc., 66, 1848 (1970).
68. G. Gordon, W. Melvin, Proc. III Sympos. on Coordination Chemistry (Debrecen, 1970), v. 1, Budapest, p. 45.
69. M. Alei, Inorg. Chem., 3, 44 (1964).
70. T. R. Stangle, C. H. Langford, J. Phys. Chem., 69, 3299 (1965).
71. Б. Н. Чернышев, Автореф. канд. дис., Ин-т химии АН СССР, Владивосток, 1973.
72. В. А. Щербаков, в сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 203.
73. В. А. Щербаков, Автореф. канд. дисс., Л., 1967.
74. V. A. Shcherbakov, B. N. Chernishov, R. L. Davidovich, Spectr. Letters, 5, 213 (1972).
75. V. A. Shcherbakov, B. N. Chernishov, R. L. Davidovich, Там же, 5, 421 (1972).
76. V. A. Shcherbakov, B. N. Chernishov, R. L. Davidovich, Там же, 6, 115 (1973).
77. В. И. Чижик, в сб. Термодинамика и строение растворов, Иваново, 1976, вып. 5, стр. 11.
78. J. W. Akitt, N. N. Greenwood, B. L. Khandewal, Dalton J. Chem. Soc., 1972, 1226.

79. В. М. Вдовенко, В. А. Щербаков, А. П. Гуля, А. В. Аблов, Ж. неорг. химии, 28, 843 (1973).
80. A. J. Leffler, J. Phys. Chem., 74, 2910 (1970).
81. В. А. Глебов, Т. М. Никитина, Координац. химия, 1, 1106 (1975).
82. R. Larsson, Acta Chem. Scand., 18, 1923 (1964).
83. Ю. А. Волохов, Н. И. Еремин, В. Е. Миронов, в сб. Исследования в области неорганической технологии, «Наука», Л., 1972, стр. 258.
84. Ю. А. Волохов, Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1971.
85. S. Froneus, R. Larsson, Acta Chem. Scand., 16, 1433 (1965).
86. H. Brintsinger, Helv. Chim. Acta, 48, 47 (1965).
87. S. Froneus, R. Larsson, Proc. VIII Int. Congr. on Coordination Chemistry, Wien — N. Y., 1964, p. 383.
88. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrofur, Chem. Phys., 38, 249 (1963).
89. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrofur, Там же, 40, 411 (1964).
90. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrofur, Inorg. Chem., 3, 768 (1964).
91. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrofur, Там же, 3, 769 (1964).
92. A. R. Devis, C. Chong, Там же, 11, 1891 (1972).
93. Z. Libus, Там же, 12, 2972 (1973).
94. Z. Libus, H. Tailowska, J. Solut. Chem., 4, 1011 (1975).
95. Z. Libus, W. Maciejewski, Roczn. chem., 50, 1661 (1976).
96. К. Б. Яцимирский, в сб. Термодинамика и структура растворов, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 133.
97. В. П. Васильев, Ж. неорганической химии, 7, 555 (1962).
98. В. П. Васильев и др., Ж. физ. химии, 37, 1089 (1963).
99. В. П. Васильев, Н. К. Гречина, Ж. неорг. химии, 9, 641 (1964).
100. В. П. Васильев и др., Изв. вузов, химия и химич. технол., 1963, 339.
101. В. В. Блохин, Л. И. Размыслова, Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов, Ж. физ. химии, 48, 151 (1974).
102. В. Е. Миронов, Ю. А. Макашев, В. В. Блохин, Там же, 45, 772 (1971).
103. Л. А. Кульгинова, В. В. Блохин, В. Е. Миронов, Там же, 50, 1287 (1976).
104. В. П. Васильев, Тр. Ивановского технол. ин-та, 1968, вып. 10, стр. 17.
105. R. Aruga, J. Nucl. Inorg. Chem., 36, 3779 (1974).
106. R. Aruga, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2534.
107. J. W. Larsson, J. Phys. Chem., 74, 3392 (1970).
108. F. H. Fisher, Там же, 69, 695 (1965).
109. F. H. Fisher, Там же, 69, 8, 2595 (1965).
110. В. А. Латышева, Ж. общ. химии, 41, 1889 (1971).
111. T. S. Spiro, A. Revers, J. Lee, J. Am. Chem. Soc., 90, 4000 (1968).
112. А. К. Дорош, ДАН УССР, 56, 7, 612 (1976).
113. D. L. Wertz, J. L. Tyvoll, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 3713 (1974).
114. M. L. Steele, D. L. Wertz, J. Am. Chem. Soc., 98, 4424 (1976).
115. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
116. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968.
117. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, «Химия», Л., 1973.
118. R. J. P. Williams, J. Phys. Chem., 58, 121 (1954).
119. K. Schug, E. L. King, J. Am. Chem. Soc., 80, 1089 (1958).
120. D. F. C. Morris, S. D. Hammond, Electrochim. Acta, 13, 545 (1968).
121. N. C. Naic, R. K. Namda, J. Inorg. Chem., 36, 3793 (1974).
122. В. А. Федорова, В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, Ж. неорг. химии, 7, 2529 (1962).
123. J. M. Christiansen, R. M. Izatt, Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities, Dekker, N. Y., 1970.
124. С. А. Шукарев, Л. С. Лилич, В. А. Латышева, Ж. неорг. химии, 36 (1956).
125. В. Е. Миронов, Н. П. Колобов, М. А. Чугунчикова, Докл. XII Всесоюзн. Чугаевского совещ. по химии координационных соединений, Новосибирск, 1975, стр. 22.
126. В. Е. Миронов, А. К. Пяртман, Н. П. Колобов, Ж. физ. химии, 50, 7 (1976).
127. Т. Н. Конева, Автореф. канд. дисс., Казах. гос. ун-т им. С. М. Кирова, Алма-Ата, 1975.
128. M. H. Hutchinson, W. C. E. Higginson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1247.
129. Л. И. Размыслова, Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1973.
130. А. А. Анашкина, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Л., 1972.
131. H. A. Schwartz, R. W. Dodson, J. Phys. Chem., 80, 2801 (1976).
132. М. М. Крыжановский, Автореф. канд. дисс., Л., 1969.
133. В. В. Блохин, Канд. дисс., Л., 1970.
134. Н. К. Давиденко, Автореф. докт. дисс., ИФХ АН УССР, Киев, 1971.
135. П. И. Проценко, О. Н. Шокина, Н. П. Чехунова, Ж. физ. химии, 38, 1857 (1964).
136. R. E. Hester, R. A. Plane, J. Chem. Phys., 45, 4588 (1966).

137. R. E. Hester, W. E. L. Grossman, *Spectrochim. Acta*, **A23**, 1945 (1967).
138. J. E. Prie, *Essays in Coordination Chemistry*, N. Y., 1964, p. 157.
139. И. Д. Исаев, Автореф. канд. дисс., Ин-т неорганич. химии АН СССР, Новосибирск, 1974.
140. Н. Бабакулов, Автореф. канд. дисс., ЛГУ, Л., 1975.
141. Э. Г. Григорьева, Автореф. канд. дисс., ЛГУ, Л., 1975.
142. H. Strelow, W. Knoche, *Ber. Buns. Geselsch. phys. Chem.*, **73**, 427 (1969).
143. W. Knoche, *Chem. and Biol. Appl. Relax. Spectrometry, Proc. NATO Adv. Study Inst.* Salford, 1974; Dordrecht — Boston, 1975, p. 265.
144. W. Knoche, C. A. Firth, D. Hess, *Adv. Molec. Relax. Proc.*, **6**, 1 (1974).
145. B. Behr, H. Wendt, *Z. Electrochem.*, **66**, 223 (1962).
146. J. Brady, *Chem. Phys.*, **33**, 1079 (1960).
147. G. R. Choppin, W. F. Strazik, *Inorg. Chem.*, **4**, 1250 (1965).
148. J. C. Barnes, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3880.
149. G. R. Choppin, A. J. Graffeo, *Inorg. Chem.*, **4**, 1254 (1965).
150. G. R. Choppin, P. J. Unrein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 387 (1963).
151. G. R. Choppin, J. J. Ketels, Там же, **27**, 1335 (1965).
152. N. A. Goward, R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **70**, 213 (1966).
153. G. R. Choppin, D. E. Henrie, K. Buys, *Inorg. Chem.*, **5**, 1743 (1966).
154. G. R. Choppin, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 23 (1971).
155. G. R. Choppin, S. Z. Bertha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1309 (1973).
156. Н. Н. Козаченко, Н. А. Пантелейева, В. В. Неизвестеева, И. М. Батяев, *Ж. неорган. химии*, **18**, 1776 (1973).
157. I. Abrahamer, Y. Marcus, *Inorg. Chem.*, **6**, 2103 (1967).
158. Б. Волейшне, Э. Яронис, Научн. труды вузов ЛитССР («Ультразвук»), 1974, № 6, 33.
159. H. B. Silber, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1940 (1974).
160. Н. Н. Козаченко, И. М. Батяев, *Ж. неорган. химии*, **16**, 125 (1971).
161. Н. Н. Козаченко, И. М. Батяев, В. Е. Миронов, Там же, **15**, 888 (1970).
162. H. B. Silber, A. Pezzica, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2053 (1976).
163. Б. М. Антиленко, И. М. Батяев, Т. А. Привалова, *Ж. неорг. химии*, **20**, 12 (1975).
164. Г. А. Шутова, К. Б. Яцмировский, Т. А. Малькова, Там же, **13**, 2708 (1968).
165. J. Reidler, H. J. Silber, *J. Phys. Chem.*, **78**, 424 (1974).
166. K. P. Khopkar, J. N. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 3819 (1974).
167. L. I. Katzin, M. L. Barnet, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3779 (1964).
168. А. В. Степанов, *Ж. неорг. химии*, **18**, 371 (1973).
169. R. G. Carvalho, G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 737 (1967).
170. A. Bellomo, A. Casale, D. De Marco, *Talanta*, **20**, 338, 355 (1973).
171. R. Stampfli, G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 205 (1972).
172. A. Bellomo, D. De Marco, A. Easale, *Ann. Chim.*, **63**, 477 (1973).
173. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 936 (1954).
174. G. Füger, B. B. Cunningham, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1079 (1965).
175. R. D. Baybarz, Там же, **21**, 1837 (1965).
176. H. Brandau, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 1177 (1971).
177. D. F. Peppard, G. W. Mason, I. Huchar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 495 (1971).
178. M. Shiloh, Y. Marcus, Там же, **28**, 2725 (1966).
179. H. D. Harmon, J. R. Petterson, W. J. McDowell, C. F. Coleman, Там же, **34**, 1381 (1972).
180. P. K. Khopkar, J. N. Mathur, Там же, **36**, 3819 (1974).
181. A. D. Jones, G. R. Choppin, *Actin. Rev.*, **1**, 311 (1969).
182. Б. М. Антиленко, В. М. Ермолаев, Т. А. Привалова, *Ж. неорг. химии*, **17**, 651 (1972).
183. C. L. Rao, C. J. Shahani, K. A. Mathew, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 655 (1968).
184. F. H. Spedding, C. W. De Kock, G. W. Pepple, A. Habeschuss, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 58 (1977).
185. D. P. Fay, D. Litchinsky, N. Puride, *J. Phys. Chem.*, **73**, 544 (1965).
186. S. Ahrland, *Struct. Bondins*, **5**, 118 (1968).
187. B. Gruenewald, W. Knoche, N. M. Rees, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 2338.
188. D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 787.
189. J. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 27 (1977).
190. В. В. Трофимов, Б. С. Крумгальз, *Ж. физ. химии*, **50**, 146 (1976).
191. Т. Н. Конева, в сб. *Физическая химия*, Красноярск, 1975, вып. 2, стр. 84.
192. Т. Н. Конева, В. А. Федоров, Г. Л. Трофимов, *Ж. физ. химии*, **51**, 793 (1977).
193. Т. Н. Конева, В. А. Федоров, в сб. *Физическая химия*, Красноярск, 1975, вып. 2, стр. 92.
194. L. S. Frankel, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3897 (1969).
195. U. Mayer, *Coord. Chem. Rev.*, **21**, 159 (1976).
196. P. L. Huyskens, *Symposium Ions and Ion-Pairs Non Aqueous Media*, Leuven, 1976, p. 145.

197. Н. Н. Князева, Канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1974.
198. V. Gutmann, R. Schmidt, Coord. Chem. Rev., 12, 263 (1974).
199. V. Gutmann, Chemia, 31, 1 (1977).
200. С. В. Волков, Н. И. Буряк, Ж. неорг. химии, 22, 150 (1977).
201. Ю. Я. Харитонов, Г. Б. Сейфер, Там же, 11, 1973 (1966).
202. С. П. Габуда, С. В. Земсков. ЯМР в комплексных соединениях, «Наука», Новосибирск, 1976.
203. А. Б. Никольский, Автореф. докт. дисс., ЛГУ, Л., 1977.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета
