

**ADVANCED  
INORGANIC  
CHEMISTRY**

*A Comprehensive Text*

F. ALBERT COTTON

PROFESSOR OF CHEMISTRY  
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS

and

GEOFFREY WILKINSON, F.R.S.

PROFESSOR OF INORGANIC CHEMISTRY  
IMPERIAL COLLEGE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF LONDON, ENGLAND

*Second Revised and Augmented Edition*

INTERSCIENCE PUBLISHERS  
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS  
NEW YORK · LONDON · SYDNEY

Ф. КОТТОН

Дж. УИЛКИНСОН

**СОВРЕМЕННАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ**

**ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Перевод с английского*

канд. хим. наук М. Н. ВАРТАФИКА

*Под редакцией*

доктора хим. наук Ж. Е. ДЯТКИНОЙ

**3** часть

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА,

1969

Книга Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона — учебник по неорганической химии совершенно нового типа, посвященный успехам неорганической химии в теоретическом аспекте.

Книга состоит из трех частей. В первой изложены теоретические представления о строении атомов и молекул, причем главное внимание обращено на учение о природе химической связи и особенно на метод молекулярных орбиталей в форме ЛКАО. Вторая часть посвящена химии непереходных элементов. В третьей части описаны последовательно свойства первого, второго и третьего рядов переходных элементов.

Авторы приводят множество примеров соединений, впервые синтезированных за последнее десятилетие.

Книга предназначена для широкого круга химиков-неоргаников и физикохимиков — научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

Ф. КОТТОН, ДЖ. УИЛКИНСОН

Современная неорганическая химия ч. 3

Редактор Г. М. МАНУЙЛОВА. Художник А. Г. Антонова  
Художественный редактор Р. В. Свириг. Технический редактор Н. А. Новосел

Сдано в производство 31/I 1969 г. Подписано к печати 7/VII 1969 г.  
Бумага № 1 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>=18,5 бум. л. 37 печ. л. Уч.-изд. л. 36,08. Изд. № 3/4471.  
Цена 2 р. 78 к. Заказ № 3509

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография  
имени А. А. Жданова Главполиграфпрома Комитета по печати  
при Совете Министров СССР  
Москва, М-54, Валуевская, 28

Редакция литературы по химии

Инд. 25-2  
81-69

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

# ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Большинство сокращений являются общепринятыми в литературе по неорганической химии.

Все температуры даны в градусах Цельсия [ $^{\circ}\text{C}$ ]; температуры по абсолютной шкале — в градусах Кельвина [ $^{\circ}\text{K}$ ].

- А — ангстрем ( $10^{-8}\text{ см}$ ),
- асас — ацетилацетон или его анион,
- Am — аммиак или монодентатный амин,
- aq — водный, вода,
- асим — асимметричный или антисимметричный,
- BC — валентная связь,
- bu — бутил,
- bz — бензол,
- Ср — цикlopentadiенил,
- d — правовращающий,
- diars — *o*-фениленбисдиметиларсин,
- diglyme — диметиловый эфир этиленгликоля,
- dien — диэтилендиамин,
- dike — дикетон,
- diphos — дифосфин,
- dipy — 2,2'-дипиридил,
- disulf — дисульфид,
- ДМФА — диметилформамид,
- ДМГ — диметилглиоксим или его анион,
- ДМСО — диметилсульфоксид,
- ДТПК — диэтилентриаминпентауксусная кислота или ее анион,
- en — этилендиамин,
- entu — этилентиомочевина,
- Et — этил,
- glyme — монометиловый эфир этиленгликоля,
- h — постоянная Планка,
- ИК — инфракрасный,
- l — левовращающий,

L	— лиганд,
M	— металл,
Me	— метил,
MHT	— дитиомалсонитрил,
MO	— молекулярная орбиталь,
MO ЛКАО	— молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей,
oxine	— 8-оксихинолин,
ox	— оксалаг-ион,
Ph	— фенил,
phen	— 1,10-фенантролин,
pn	— пропандиамин (1,2-диаминопропан),
Pr	— пропил,
py	— пиридин,
R	— алкильная или арильная группа,
tetras	— четырех } дегазные арены,
tris	— трех }
tu	— 1,3-диаминопропан (пропандиамин),
uap	— $\beta, \beta', \beta'$ -триаминотриэтиленамин,
tu	— тиомочевина,
t. кип.	— точка кипения,
t. пл.	— точка плавления,
t. субли.	— точка сублимации,
ТГФ	— тетрагидрофуран,
ТТА	— тетранитрофторангтон,
УФ	— ультрафиолетовый,
ЦОД	— циклооктадиен-1,5,
эв	— электрон-вольт,
ЭЛТК	— этилендиаминтетрауксусная кислота или ее анион,
ЭПР	— электронный парамагнитный резонанс,
ЯМР	— ядерный магнитный резонанс,
X	— галоген или псевдогалоген,
Z	— порядковый (атомный) номер,
$\epsilon$	— молярный коэффициент экстинкции,
$\nu$	— частота [ $\text{см}^{-1}$ ],
$\mu_B$	— магнитный момент [в магнетонах Бора],
$\chi$	— магнитная восприимчивость,
$\theta$	— постоянная Кюри — Вейсса.

Значения некоторых постоянных и коэффициентов пересчета приведены в конце книги.

## 25

### ВВОДНЫЙ ОБЗОР ПО ПЕРЕХОДНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

В этой главе будет кратко рассмотрено несколько вопросов, имеющих важное значение для всего класса переходных элементов в целом, а не для каких-либо отдельных элементов или групп. Некоторые вопросы, такие, как магнетизм или оптическое вращение, имеют значительно более широкую область применения, но они будут также обсуждены здесь вследствие особого значения их в химии переходных элементов.

#### ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

##### 25.1. Определение и общие характеристики переходных элементов

В соответствии со строгим определением переходными следует считать те *элементы*, у которых в нейтральных свободных атомах *d*- или *f*-оболочки частично заполнены электронами. Однако такое определение можно несколько расширить, включив в него и элементы, у которых *d*- или *f*-оболочки частично заполнены электронами не в нейтральном атоме, а в каких-либо обычно встречающихся состояниях окисления. Так, медь, серебро и золото считают переходными металлами, так как  $\text{Cu}^{II}$  имеет конфигурацию  $3d^9$ ,  $\text{Ag}^{II}$  —  $4d^9$ , а  $\text{Au}^{III}$  —  $5d^8$ . Эти элементы можно считать переходными и с чисто химической точки зрения, поскольку их химические свойства в целом близки к свойствам обычных переходных элементов.

Пользуясь приведенным выше расширенным определением, в периодической системе можно обнаружить 55 переходных элементов, считая наиболее тяжелым элемент с атомным номером 104. Естественно, что переходными оказывается значительная часть всех известных элементов.

Переходные элементы отличаются некоторыми общими свойствами:



1. Все они являются металлами.

2. Практически все переходные элементы обладают значительной твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и кипения, высокими тепло- и электропроводностью. Короче говоря, это «типичные» металлы, с которыми имеют дело в повседневной практике.

3. Все они образуют сплавы между собой и с другими металлами.

4. Многие из них электроположительны и растворяются в минеральных кислотах, однако среди них встречаются «благородные» металлы, т. е. металлы с низким электродным потенциалом, не взаимодействующие обычным образом с кислотами.

5. За немногими исключениями, они проявляют переменную валентность, а их ионы в соединениях, как правило, окрашены хотя бы в каком-нибудь одном состоянии окисления, если не в нескольких или даже во всех.

6. Наличие частично заполненных электронных оболочек обуславливает способность переходных элементов образовывать парамагнитные соединения.

Все переходные элементы можно подразделить на три основные группы: а) главная, или  $d$ -группа, б) лантаниды и в) актиниды.

Главная, или  $d$ -группа, состоит из элементов, у которых частично заполненными являются только  $d$ -оболочки. Первым, самым легким элементом этой группы является скандий с конфигурацией внешних электронов  $4s^23d$ . У следующих за скандием восьми элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu)  $3d$  оболочки частично заполнены либо в основном состоянии свободного атома (за исключением Cu), либо в одном или нескольких ионах (за исключением Sc). Указанная группа элементов носит название *первого ряда переходных элементов*. Цинк имеет конфигурацию  $3d^{10}4s^2$ , причем в любых соединениях  $3d$  оболочка цинка остается заполненной, так же как и у последующих девяти элементов периодической системы. С иттрия, основное состояние которого имеет конфигурацию  $5s^24d$ , вновь начинаются переходные элементы. Следующие за ним восемь элементов (Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd и Ag) имеют частично заполненные  $4d$ -оболочки либо в свободном атоме (за исключением Ag), либо в одном или нескольких ионах (за исключением Y). Эта группа из девяти элементов составляет *второй ряд переходных элементов*.

Далее идут элементы, у которых  $d$ -оболочки заполнены во всех состояниях, встречающихся в условиях обычных химических реакций. Так продолжается вплоть до элемента лантана, основное состояние которого имеет конфигурацию внешних электронов  $6s^25d$ . Если теперь повторить тот способ электронной застройки, который был уже использован дважды, то вслед за лантаном следовало бы ожидать появления еще восьми элементов со все возрастающим, но не достигающим максимального количеством  $5d$ -электронов. Одна-

ко этого не происходит. Оказывается, что теперь  $4f$ -оболочка несколько более устойчива, чем  $5d$ -оболочка, так что у следующих четырнадцати элементов электроны заполняют  $4f$ -оболочку, пока она целиком не застроится у атома лютеция. Таким образом, лютеций имеет конфигурацию внешних электронов  $4f^{14}5d^6s^2$ . Поскольку у La и у Lu  $d$ -оболочка заполнена лишь частично, а все остальные оболочки полностью, оба эти элемента можно было бы отнести к  $d$ -группе. Однако судя по химическим и физическим свойствам, все 15 элементов от La ( $Z=57$ ) до Lu ( $Z=71$ ) ведут себя аналогично; лантан можно считать родоначальником этой группы, которую называют *группой лантанидов*. Химические свойства этих элементов будут рассмотрены в гл. 31. Следует отметить, что иттрий и скандий по своим свойствам заметно отличаются от обычных переходных элементов  $d$ -группы. Иттрий в значительной мере, а скандий во многом напоминает лантаниды. Поэтому оба элемента будут рассмотрены также в гл. 31.

*Третий ряд переходных элементов* начинается с гафния, имеющего электронную конфигурацию в основном состоянии  $6s^25d^2$ . Помимо гафния, в этот ряд входят элементы Ta, W, Re, Os, Ir, Pt и Au. В обычных состояниях окисления, а также в нейтральных атомах (за исключением Au) у этих элементов  $5d$ -оболочка заполнена частично.

После ртути, следующая за золотом, по мере увеличения атомного номера расположено еще несколько элементов, затем идет инертный газ радон и радиоактивные элементы Fr и Ra и, наконец, актиний с конфигурацией внешних электронов  $7s^26d$ . Здесь снова возникает ситуация, аналогичная той, которая наблюдалась у лантанидов. Следует ожидать, что после актиния сразу начнется заполнение  $5f$ -оболочек и образуется новый ряд из 15 элементов, подобный ряду лантанидов. Дело обстоит не так просто. В случае лантанидов электронная конфигурация определялась тем, что  $4f$ -орбитали энергетически заметно выгоднее  $5d$ -орбиталей. Однако у элементов, следующих непосредственно за актинием, различие в энергии  $5f$ - и  $6d$  орбиталей не столь уж велико. Поэтому и ионы, и нейтральные атомы таких элементов могут иметь электроны либо на  $5f$ -, либо на  $6d$ -оболочках, либо на тех и других одновременно. Лишь после того, как к конфигурации Ac добавится четыре или пять электронов,  $5f$ -орбитали становятся более устойчивыми. Аналогия в химических свойствах заметна лишь у элементов, следующих за америцием. Тем не менее сейчас принято считать, что группа из 15 элементов начинается с актиния и называется *группой актинидов*.

Анализ электронного строения позволяет обнаружить существенное различие между тремя основными группами переходных элементов. У элементов  $d$ -группы частично заполнены  $d$ -оболочки:  $3d$ ,  $4d$  или  $5d$ . Любые  $d$ -орбитали располагаются в пространстве,

простираясь далеко на периферию атома или иона. Поэтому электроны на этих орбиталях подвергаются сильному влиянию координационного окружения; в свою очередь сами  $d$ -электроны существенно влияют на соседние атомы или ионы. Многие свойства ионов с частично заполненной  $d$ -оболочкой очень чувствительны к числу и распределению  $d$ -электронов. В противоположность этому  $4f$ -орбитали у лантанидов расположены довольно глубоко внутри электронной оболочки атома или иона. Находящиеся на них электроны заметно экранируются менее глубоко лежащими оболочками ( $5s$ ,  $5p$ ), в результате чего взаимодействие между  $4f$ -электронами и соседними атомами или ионами мало отражается на химических свойствах центрального атома. Вот почему все лантаниды подобны друг другу в химическом отношении, тогда как изменения химических свойств элементов  $d$ -группы носят совершенно нерегулярный характер. В этом смысле актиниды занимают промежуточное положение между обоими типами групп, так как  $5f$ -орбитали пространственно расположены не столь глубоко, как  $4f$ -, но и не настолько выгнуты по периферии атома, как  $d$ -орбитали.

## 25.2. Положение в периодической таблице

Рассмотрим теперь вопрос о том, почему в определенных местах периодической таблицы возникают различные ряды переходных элементов. На рис. 25.1 показано изменение энергии атомных орбиталей в нейтральных атомах в зависимости от возрастания атомного номера. На первый взгляд эта диаграмма очень сложна. Это неудивительно, так как в многоэлектронном атоме, скажем с двенадцатью или более электронами, энергия каждого уровня зависит от заселенности электронами остальных уровней. Этот вопрос уже рассматривался на стр. 45, ч. I при обсуждении метода самосогласованного поля для вычисления радиальной части волновой функции.

Обратимся снова к деталям диаграммы. У атома водорода все орбитали с одним и тем же главным квантовым числом (т. е. в пределах одной оболочки) обладают одинаковой энергией. При переходе к более сложным атомам замечаем, что энергетические уровни различных орбиталей ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$  и т. д.) расщеплены и их энергия понижена. Понижение энергии объясняется тем, что при возрастании эффективного заряда ядра электрон на какой-либо орбитали экранируется от ядра остальными электронами в меньшей степени, чем растет его притяжение к ядру. Иными словами, каждый электрон экранируется другими электронами от заряда ядра не полностью. В соответствии с уравнением для энергии электрона в атоме

$$E = -\frac{2\pi^2me^4(Z^*)^2}{n^2h^2} \quad (25.1)$$

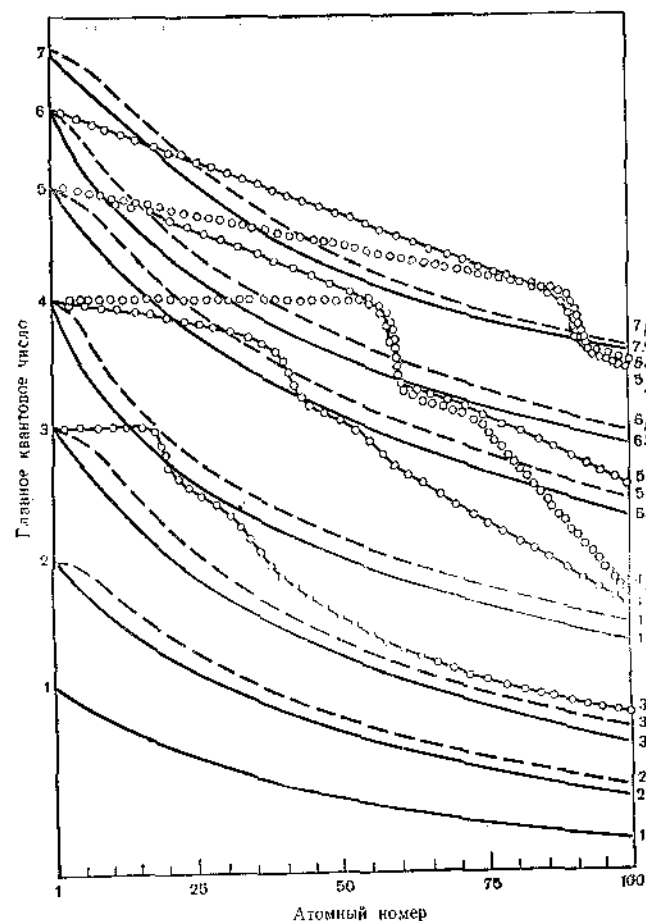


Рис. 25.1. Изменение энергии атомных орбиталей с увеличением атомного номера нейтральных атомов (энергии даны не в масштабе).

(где  $Z^*$  — эффективный заряд ядра) при увеличении  $Z^*$  энергия электрона уменьшается.

Сложный характер диаграммы объясняется тем, что с ростом заряда ядра энергии различных орбиталей изменяются по-разному, и такие изменения не всегда носят регулярный характер. Дело в том, что электроны на разных орбиталях в пределах одного главного квантового числа по-разному экранируются остальными

простираясь далеко на периферию атома или иона. Поэтому электроны на этих орбиталях подвергаются сильному влиянию координационного окружения, в свою очередь сами  $d$ -электроны существенно влияют на соседние атомы или ионы. Многие свойства ионов с частично заполненной  $d$ -оболочкой очень чувствительны к чистоте и распределению  $d$ -электронов. В противоположность этому  $4f$  орбитали у лантанидов расположены довольно глубоко внутри электронной оболочки атома или иона. Находящиеся на них электроны заметно экранируются менее глубоко лежащими оболочками ( $5s$ ,  $5p$ ), в результате чего взаимодействие между  $4f$ -электронами и соседними атомами или ионами мало отражается на химических свойствах центрального атома. Вот почему все лантаниды подобны друг другу в химическом отношении, тогда как изменения химических свойств элементов  $d$  группы носят совершенно нерегулярный характер. В этом смысле актиниды занимают промежуточное положение между оболочками  $d$  и  $f$  групп, так как  $5f$  орбитали пространственно расположены не столь глубоко, как  $4f$ , но и не настолько вытянуты по периферии атома, как  $d$  орбитали.

## 25.2. Положение в периодической таблице

Рассмотрим теперь вопрос о том, почему в определенных местах периодической таблицы возникают различные ряды переходных элементов. На рис. 25.1 показано изменение энергии атомных орбиталей в нейтральных атомах в зависимости от возрастания атомного номера. На первом взгляде эта диаграмма очень сложна. Это неудивительно, так как в многоэлектронном атоме, скажем с двенадцатью или более электронами, энергии каждого уровня зависят от заселенности электронами остальных уровней. Этот вопрос уже рассматривался на стр. 45 и 46 при обсуждении метода самосогласованного поля для вычисления радиальной части волновой функции.

Обратимся снова к деталям диаграммы. У атома водорода все орбитали с одним и тем же главным квантовым числом (т. е. в пределах одной оболочки) обладают одинаковой энергией. При переходе к более сложным атомам замечаем, что энергетические уровни различных орбиталей ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$  и т. д.) расщеплены и их энергия понижена. Понижение энергии объясняется тем, что при возрастании эффективного заряда ядра электрон на какой-либо орбитали экранируется от ядра остальными электронами в меньшей степени, чем растет его притяжение к ядру. Иными словами, каждый электрон экранируется другими электронами от заряда ядра не полностью. В соответствии с уравнением для энергии электрона в атоме

$$E = -\frac{2\pi^2me^4(Z^*)^2}{n^2h^2} \quad (25.1)$$

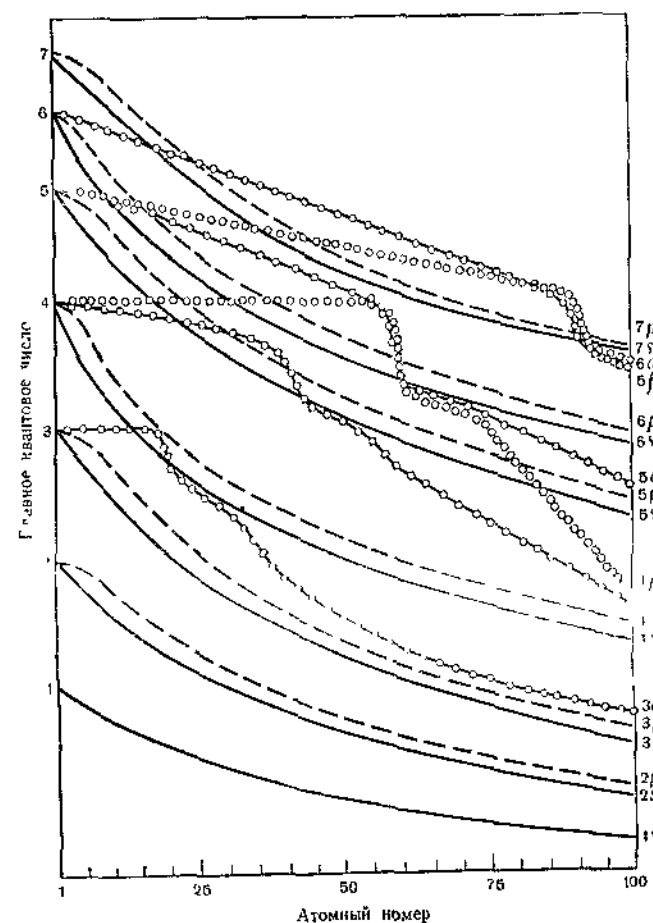


Рис. 25.1 Изменение энергии атомных орбиталей с увеличением атомного номера нейтральных атомов (энергии даны не в масштабе)

(где  $Z^*$  — эффективный заряд ядра) при увеличении  $Z^*$  энергия электрона уменьшается.

Сложный характер диаграммы объясняется тем, что с ростом заряда ядра энергии различных орбиталей изменяются по-разному, и такие изменения не всегда носят регулярный характер. Дело в том, что электроны на разных орбиталях в пределах одного главного квантового числа по-разному экранируются остальными

внутренних электронов. Это обстоятельство уже упоминалось в разд. 1.8, но теперь оно будет рассмотрено более подробно.

На рис. 25.1 видно, что  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ - и  $3p$ -уровни во всех известных атомах расположены в нормальной последовательности. Эти орбитали заполняются электронами в атомах от H до Ag в том же порядке. По мере заполнения этих орбиталей энергия высших и еще не занятых уровней изменяется за счет экранирующего влияния первых восемнадцати электронов, однако такое влияние по-разному сказывается на разных орбиталях. В частности, энергия  $3d$ -уровней, заметно проникающих в глубь электронного остова аргона, мало уменьшается по мере приближения к электронной конфигурации аргона. В то же время  $4s$ - и  $4p$ -орбитали, особенно первая из них, почти не проникают в глубь электронного остова аргона, и их энергия изменяется значительно. Поэтому при переходе от аргона к калию и кальцию электронная система аргона дополняется электронами на  $4s$ -орбитали, так что ее уровень ниже уровня  $3d$ -орбитали. При введении двух дополнительных электронов заряд ядра также возрастает на две единицы. За счет того, что  $3d$ -орбиталь глубоко проникает внутрь электронного облака  $4s$ -орбитали, эффективный заряд ядра для  $3d$ -орбитали очень резко возрастает, и ее энергия падает ниже уровня  $4p$ , приближаясь к уровню  $4s$ . Поэтому следующий электрон поступает на  $3d$ -орбиталь и скандий имеет электронную конфигурацию  $[Ar]4s^23d$ . Этот  $3d$ -электрон скандия экранирует  $4p$ -уровень сильнее, чем незаполненные  $3d$ -орбитали, так что  $3d$ -уровень остается низким доступным уровнем, и следующий электрон также попадает на  $3d$ -орбиталь, давая Ti с конфигурацией  $[Ar]4s^23d^2$ . Этот процесс продолжается до тех пор, пока  $3d$ -оболочка не будет полностью заселена электронами. Тогда возникает Zn с конфигурацией  $[Ar]4s^23d^{10}$ , и теперь уже низшими по энергии становятся  $4p$ -орбитали. Заполнение этих орбиталей происходит у последующих шести элементов.

Аналогичная ситуация наблюдается и для элементов, следующих за криптоном, имеющим конфигурацию  $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$ . Экранирующее влияние электронов здесь снова становится разным для разных орбиталей. Энергия  $4d$ -орбиталей, которые в одноэлектронном атоме были бы наиболее устойчивыми, выше энергии  $5s$ - и  $5p$ -орбиталей, так что следующие два электрона поступают на  $5s$ -орбиталь, давая щелочной металл Rb и щелочноземельный Sr. Однако теперь  $4d$ -орбитали слабо экранируются  $5s$ -электронами от возросшего на две единицы заряда ядра, в результате чего энергия  $4d$ -орбиталей резко уменьшается, и они становятся заметно устойчивее, чем  $5p$ -орбитали. Следующий электрон поступает на  $4d$ -орбиталь, и образуется элемент иттрий Y — первый член второго ряда переходных элементов. Этот ряд завершает Ag с конфигурацией  $[Kr]4d^{10}5s^2$ , и затем

после добавления шести  $5p$ -электронов получается ксенон Xe — следующий инертный газ.

Для Xe ( $Z=54$ ) низшими свободными являются  $6s$ - и  $6p$ -орбитали.  $4f$ -Орбитали настолько мало проникают в глубь остова ксенона, что устойчивость их возрастает незначительно, тогда как более глубоко проникающие  $6s$ - и  $6p$ -орбитали заметно стабилизируются. Следовательно, ближайшие два электрона вступают на  $6s$ -орбиталь, давая щелочной элемент Cs и щелочноземельный Ba. При этом  $4f$ -орбитали почти не экранируются  $6s$ -оболочкой, и в дальнейшем эти орбитали заметно испытывают действие возрастающего эффективного заряда ядра. За счет этого их энергия сильно уменьшается. Однако одновременно понижается энергия  $5d$ -уровней, точно так же как ранее понижалась энергия уровня  $(n-1)d$  при введении электронов на  $ns$ -уровень. В результате у Ba  $6s$ -,  $5d$ - и  $4f$ -уровни имеют приблизительно одинаковые энергии. Поэтому при переходе от Ba к лантану электрон поступает на  $5d$ -орбиталь, а следующий за ним элемент церий уже имеет конфигурацию  $6s^24f^2$ . Следующие 12 электронов поступают на  $4f$ -орбитали, и, вероятно, даже у церия все  $f$ -уровни действительно устойчивее, чем  $5d$ . Так происходит до тех пор, пока не образуется иттербий с конфигурацией  $6s^24f^{14}$ . Теперь, когда  $6s$ - и  $4f$ -оболочки уже заполнены, низким уровнем может быть только  $5d$ , и от иттербия, имеющего конфигурацию  $6s^24f^{14}5d$ , до ртути с конфигурацией  $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$  добавляется 10 электронов на  $5d$ -уровни. И лантан, и лютеций, имеющие по одному  $5d$ -электрону, обладают очень близкими химическими свойствами, а расположенные между ними элементы с конфигурацией  $[Xe]4f^n6s^2$  по своим свойствам занимают промежуточное положение между лантаном и лютецием. Поэтому все эти 15 элементов считают членами одного класса лантанидов. Далее, от гафния,  $[Xe]4f^{14}5d^26s^2$ , до золота следует 8 элементов третьего ряда переходных элементов.

После ртути происходит заполнение  $6p$ -оболочки у шести элементов вплоть до следующего инертного газа — радона с конфигурацией  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$ . У радона уровень  $5f$ -орбиталей вследствие их малопроникающего характера понижен значительно меньше, чем уровни  $7s$ - и  $7p$ -орбиталей, так что когда к остову радона добавляются следующие два электрона, они заполняют  $7s$ -орбиталь, образуя щелочной элемент Fr,  $[Rn]7s$ , и щелочноземельный Ra,  $[Rn]7s^2$ . Затем снова возникает ситуация, аналогичная уже встречавшейся ранее в периодической системе.  $5f$ - и  $6d$ -орбитали проникают глубоко внутрь области высокой плотности  $7s$ -орбитали, в результате чего они стабилизируются в большей степени, чем  $7p$ -орбиталь, и на них попадают следующие электроны.

По-видимому, при переходе от актиния к последующим элементам энергии  $6d$ - и  $5f$ -орбиталей остаются некоторое время настолько близкими, что дочная электронная конфигурация

определяется здесь межэлектронными силами, которые будут обсуждаться в разд. 25.3. Для протактиния конфигурация основного состояния точно не установлена; вероятно, это  $[Rn]7s^2 6d^3$ ,  $[Rn]7s^2 6d^2 5f$ ,  $[Rn]7s^2 6d 5f^2$  или  $[Rn]7s^2 5f^4$ . Несомненно, что энергии всех четырех конфигураций близки, и для химических целей вопрос о том, какая из них является наименьшей по энергии, не имеет большого значения. Следующий элемент, уран, по-видимому, вполне определенно имеет конфигурацию  $[Rn]7s^2 5f^4 6d$ , а последующие элементы, вероятно,  $[Rn]7s^2 5f^4 6d$ . Важно отметить, что в области актиния  $6d$ - и  $5f$ -уровни обладают практически одинаковой энергией, и лишь в дальнейшем  $5f$ -уровни постепенно становятся несколько более устойчивыми.

### 25.3. Электронные конфигурации атомов и ионов

В этом разделе будут рассмотрены более подробно те факторы, которые определяют электронные конфигурации атомов и ионов переходных металлов. Обсуждение, приведенное в предыдущей главе, не было достаточно строгим, так как учитывалось лишь экранирование данного электрона от ядра остальными электронами атома. Однако влияние одного электрона на другой может проявиться не только таким косвенным путем. Существует и прямое взаимодействие между электронами, приводящее к различным энергетическим состояниям, которые возникают из одной и той же конфигурации (см. подробнее в разд. 1.8). В случае если энергии двух орбиталей отличаются на величину, меньшую или сравнимую с энергией электрон-электронного взаимодействия, предсказать конфигурацию, зная лишь энергии орбиталей, невозможно, и этот вопрос требует более тщательного анализа [1].

Один из наиболее интересных примеров такого рода — это повышенная устойчивость конфигураций, в которых орбитали заполнены либо полностью, либо точно наполовину. Исходя из общих соображений, можно показать, что такие конфигурации приводят к  $S$ -состояниям, т. е. к состояниям с  $L=0$ , которые исключительно устойчивы из-за большой величины так называемой обменной энергии.

Сказанное выше можно проиллюстрировать на примере первого ряда переходных элементов, в котором атомы хрома и меди имеют «аномальные» конфигурации основного состояния

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

а также на примере конфигурации гадолиния в ряду лантанидов:

	Sm	Eu	Gd	Tb
6s	2	2	2	2
5d	0	0	1	0
4f	6	7	7	9

В первых двух случаях электрон, как бы, «заимствуется» у близкой по энергии орбитали, чтобы достигнуть полного или половинного заполнения оболочки, что приводит к стабилизации за счет обменной энергии. В случае гадолиния электрон «возвращается» на другую, близкую по энергии оболочку, чтобы предотвратить нарушение выгодной конфигурации с заполненной наполовину  $4f$ -оболочкой.

Во втором ряду переходных элементов нерегулярность в заполнении оболочек носит более сложный характер:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

Простой анализ здесь невозможен: конфигурация определяется и электрон-электронным, и электронно-ядерным взаимодействием одновременно. Несмотря на то что в конце ряда отдается явное предпочтение заполненной до конца, а у элементов Nb и Mo — заполненной наполовину  $4d$ -оболочке, пример Tc показывает, что у элементов данного ряда конфигурация определяется не только этим фактором.

Необходимо отметить, что межэлектронные силы и изменения полного ядерного заряда существенно сказываются и на конфигурации ионов. Нельзя, например, считать, что поскольку  $4s$ -орбитали заполняются предпочтительнее, чем  $3d$ -орбитали, они всегда устойчивее последних. Если бы это было так, то следовало бы ожидать, что элементы первого ряда переходных элементов при ионизации будут терять  $3d$ -электроны. В действительности же ионизация этих атомов сопровождается потерей прежде всего  $4s$ -электронов. Таким образом, устойчивость электронной конфигурации является суммарным результатом действия нескольких факторов: притяжения электронов к ядру, экранирования одного электрона другими, взаимного отталкивания электронов и обменного взаимодействия. Во многих случаях изменение заряда ядра и числа электронов влияют на совокупность указанных сил довольно сложным образом и это влияние нельзя описать какой-либо простой закономерностью.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 25.4. Значение магнетизма в химии переходных элементов

Многие соединения переходных элементов парамагнитны, и значительная часть имеющихся представлений об особенностях переходных элементов основана на сведениях об их магнитных свойствах. Поэтому, прежде чем приступить к подробному обсуждению химии переходных элементов, следует рассмотреть важные для химии принципы магнетизма.

Все макроскопические магнитные свойства вещества в конечном счете определяются электрическими свойствами субатомных частиц, электронов и частиц ядра. Поскольку магнитные эффекты, возникающие за счет ядер и составляющих его частиц, примерно в 1000 раз слабее эффектов, обусловленных электронами, они обычно не сказываются заметно на магнитных явлениях, существенных с химической точки зрения. Это вовсе не значит, что химические свойства веществ никак не связаны с ядерным магнетизмом, достаточно указать на метод ядерного магнитного резонанса, играющего столь важную роль в химических исследованиях. Однако сейчас интересны лишь свойства электронов и магнитные явления, обусловленные этими свойствами. В дальнейшем будет видно, что магнитные свойства всякого вещества связаны с числом и распределением неспаренных электронов в его атомах и ионах непосредственными и точными соотношениями.

Таблица 25.1

Основные типы магнетизма

Тип	Знак $\chi_M$	Величина $\chi_M$ в ед. СГС	Зависимость $\chi_M$ от $T$	Источник
Диамагнетизм	—	$1-500 \cdot 10^{-5}$	Не зависит	Заряд электрона
Парамагнетизм	+	$0-10^{-2}$	» »	Спин-орбитальное движение электронов отдельных атомов
Ферромагнетизм	+	$10^{-2}-10^6$	Зависит	Кооперативное взаимодействие магнитных моментов отдельных атомов
Антиферромагнетизм	+	$0-10^{-2}$	Может зависеть	—

<sup>a</sup> В предположении, что молекулярные или ионные веса составляют  $\sim 50-1000$   $\chi_M$  — восприимчивость на 1 моль вещества, объяснение см. на стр. 25

Существует несколько качественно различных видов магнетизма; их основные признаки приведены в табл. 25.1. В последующих

разделах будет рассмотрен прежде всего *парамагнетизм*. Парамагнитное вещество втягивается в магнитное поле с силой, пропорциональной произведению напряженности поля на его градиент. Вообще парамагнетизм обусловлен присутствием в веществе ионов, атомов или молекул, имеющих неспаренные электроны. Каждая из этих частиц обладает определенным магнитным моментом, существующим в отсутствие внешнего магнитного поля. *Диамагнитное* вещество выталкивается из магнитного поля. Всякое вещество в какой-то мере обладает этим свойством. Диамагнетизм обусловлен небольшими индуцированными магнитными моментами, которые возникают в веществе, помещенном в магнитное поле, и не возникают в отсутствие внешнего магнитного поля. Такие индуцированные моменты направлены противоположно внешнему полю и поэтому приводят к выталкиванию вещества из магнитного поля. Наконец, существуют более сложные виды магнетизма, например ферромагнетизм и антиферромагнетизм, а также и некоторые другие, которые здесь рассмотрены не будут.

### 25.5. Происхождение магнитных моментов

Магнитные свойства, обусловленные электронами, имеют двойное происхождение. Во-первых, каждый электрон сам по себе является магнитом. С точки зрения доквантовой механики электрон можно рассматривать как маленький шарик с отрицательным зарядом, вращающийся вокруг своей оси. В соответствии с классической теорией электромагнетизма вращение любого заряда вызывает появление магнитного момента. Во-вторых, электрон движется по замкнутому пути вокруг ядра и, опять-таки по классическим представлениям, при этом должен появиться такой же магнитный момент, как при протекании электрического тока по замкнутому проводнику. Магнитные свойства отдельного атома или иона определяются совокупностью обоих моментов, т. е. собственным *спиновым моментом* электрона и *орбитальным моментом*, возникающим за счет движения электрона вокруг ядра. Разумеется, описанную физическую картину не следует понимать буквально, поскольку она не согласуется с квантово-механическими представлениями и не может служить основой для строгих количественных расчетов. Такая схема полезна лишь для предварительного качественного описания.

Магнитный момент атома, иона или молекулы обычно выражают в единицах, называемых *магнетон Бора* или сокращенно  $\mu_B$ . Магнетон Бора выражается через основные атомные постоянные следующим образом:

$$1 \mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (25.2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса электрона и  $c$  — скорость света. Магнетон Бора не равен моменту одного электрона. Вследствие некоторых особенностей квантовой теории это соотношение несколько сложнее.

Магнитный момент одного электрона  $\mu_s$ , в квантовой механике определяется следующим образом:

$$\mu = [ \mu_B ] = g \mu_B s(s+1) \quad (25.3)$$

где  $s$  — абсолютная величина спинового квантового числа, а  $g$  — гиромагнитное отношение, которое чаще называют просто « $g$ -фактор». Величина  $1/s(s+1)$  равна спиновому угловому моменту электрона таким образом, есть отношение магнитного момента к механическому моменту, что согласуется с его названием. Величина  $g$  для свободного электрона равна 2,00023, и обычно ее принимают равной 2,00. По уравнению (25.3) можно вычислить спиновый магнитный момент одного неспаренного электрона

$$\mu_s = 2 \sqrt{1/2(1/2+1)} \mu_B = 1,73 \mu_B$$

Таким образом, всякий атом, ион или молекула, содержащие один неспаренный электрон (например,  $H$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $ClO_2$ ), за счет спина электрона будут иметь магнитный момент, равный  $1,73 \mu_B$ . Как будет видно в дальнейшем, эта величина может увеличиться или уменьшиться за счет орбитальной составляющей.

Существуют ионы переходных металлов, содержащие один, два, три и даже семь неспаренных электронов. Как указывалось в разд. 1.8, спиновое квантовое число иона в целом  $S$  равно сумме спиновых квантовых чисел ( $s=1/2$ ) отдельных электронов. Так, в ионе марганца(II) пять неспаренных электронов, и для него  $S=5(1/2)=5/2$ , а для иона гадолиния(III) с семью неспаренными электронами  $S=7(1/2)=7/2$ . Пользуясь уравнением (25.3) и подставляя в него значения  $S$  вместо  $s$ , можно вычислить магнитный момент, обусловленный только спином электронов, так называемое «чисто спиновое значение» момента для любого атома или иона, если для него известно полное спиновое квантовое число  $S$ . Числовые значения  $\mu_s$  для всех реально возможных случаев приведены в табл. 25.2.

В обоих упомянутых выше примерах,  $Mn^{II}$  и  $Gd^{III}$ , значения магнитных моментов, наблюдаемые экспериментально, очень хорошо согласуются с чисто спиновыми значениями, приведенными в табл. 25.2. Однако в общем случае моменты, определенные экспериментально, могут отличаться от чисто спиновых значений, причем обычно экспериментальные значения несколько выше чисто спиновых. Это объясняется тем, что орбитальное движение электрона также вносит некоторый вклад в магнитный момент. Теория, позволяющая

Таблица 25.2

Чисто спиновые значения магнитных моментов для разного числа неспаренных электронов

Число неспаренных электронов	$S$	$\mu_s \mu_B$
1	$1/2$	1,73
2	1	2,83
3	$3/2$	3,87
4	2	4,90
5	$5/2$	5,92
6	3	6,93
7	$7/2$	7,94

определить величину орбитальной составляющей, довольно сложна, и здесь будут рассмотрены лишь вытекающие из нее практические важные выводы. Некоторые особые случаи будут более подробно обсуждены в последующих главах (например, на стр. 288, 301 и 337).

Ионы  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Gd^{III}$  и некоторые другие, для которых основными являются  $S$ -состояния, и имеют магнитный момент, обусловленный только спином, даже тогда, когда они находятся в виде свободного иона. Поэтому магнитная орбитальная составляющая ничего не вносит в магнитный момент, и формула для чисто спинового значения момента оказывается совершенно точной\*. Чаще, однако, встречаются ионы переходных металлов, у которых основными являются состояния  $D$  или  $F$ , обладающие угловым орбитальным моментом. Из волновой механики следует, что если в таких ионах орбитальное движение вносит полный вклад в величину магнитного момента, то эта величина равна

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \mu_B \quad (25.4)$$

где  $L$  — угловое орбитальное квантовое число данного иона.

В табл. 25.3 сопоставлены экспериментально полученные значения магнитного момента некоторых ионов первого ряда переходных элементов с вычисленными значениями  $\mu_s$  и  $\mu_{S+L}$ . Нетрудно заметить, что наблюдаемые значения  $\mu$  часто превышают  $\mu_s$ , но редко достигают величины  $\mu_{S+L}$ . Причина этого в том, что, как правило, изолированные ионы не существуют. Электрическое поле атомов, ионов или молекул, окружающих данный ион металла или его сое-

\* Вследствие некоторых эффектов высшего порядка — в частности из-за ковалентного характера связей металл — лиганд, иногда наблюдаются небольшие отклонения (в несколько десятых  $\mu_B$ ) от чисто спиновых значений момента.



Таблица 25.3

Теоретические и экспериментальные значения магнитных моментов ионов переходных металлов (в магнетонах Бора,  $\mu_B$ )

Ион	Квантовые числа основного состояния		Спектроскопический терм	$\mu_S$	$\mu_{S+L}$	Наблюдаемые значения магнитных моментов
	S	L				
V <sup>3+</sup>	1/2	2	<sup>2</sup> D	1,73	3,00	1,7—1,8
Cr <sup>3+</sup>	1/2	2	<sup>2</sup> D	1,73	3,00	1,7—2,2
V <sup>2+</sup>	1	3	<sup>3</sup> F	2,83	4,47	2,6—2,8
Ni <sup>2+</sup>	1	3	<sup>3</sup> F	2,83	4,47	2,8—4,0
Cr <sup>2+</sup>	3/2	3	<sup>4</sup> F	3,87	5,20	~3,8
Co <sup>2+</sup>	3/2	3	<sup>4</sup> F	3,87	5,20	4,1—5,2
Fe <sup>2+</sup>	2	2	<sup>5</sup> D	4,90	5,48	5,1—5,5
Co <sup>1+</sup>	2	2	<sup>5</sup> D	4,90	5,48	~5,4
Mn <sup>2+</sup>	5/2	0	<sup>6</sup> S	5,92	5,92	~5,9
Fe <sup>1+</sup>	5/2	0	<sup>6</sup> S	5,92	5,92	~5,9

движение, ограничивает орбитальное движение электронов, так что угловой орбитальный момент, а следовательно, и магнитный орбитальный момент целиком или частично «погашены». Простое рассуждение показывает, что в некоторых случаях, например у ионов  $d^1$  и  $d^8$  в октаэдрическом окружении и у ионов  $d^2$  в тетраэдрическом поле, в основном состоянии должно происходить полное погашение углового орбитального момента, и тем не менее наблюдаемый магнитный момент у этих ионов отличается от чисто спинового значения. При рассмотрении спин-орбитального взаимодействия оказывается, что для углового орбитального момента надо учитывать не только основное состояние системы, но и «примесь» первого возбужденного состояния. В дальнейшем, на стр. 285, это положение будет обсуждаться более подробно на примере иона  $\text{Co}^{II}$  с конфигурацией  $d^7$ . У ионов с конфигурацией  $d^1$  в октаэдрическом поле орбитальная составляющая противоположна по знаку спиновой составляющей, так что магнитный момент несколько меньше чисто спинового значения, как в случае  $\text{Cr}^{III}$ .

Наконец, следует отметить, что во многих системах с неспаренными электронами, а также в некоторых системах, вовсе не содержащих неспаренного электрона, например в ионе  $\text{CrO}_4^{2-}$ , наблюдается слабый парамагнетизм, не зависящий от температуры. Это явление связано с тем, что под влиянием магнитного поля возникает взаимодействие основного состояния системы с более высокими по энергии возбужденными состояниями. Таким образом, температурно независимый парамагнетизм (ТНП) подобен диамагнетизму в том отношении, что он не обусловлен каким-либо магнитным диполем, постоянно существующим в данной молекуле, а индуцируется

в ней лишь в том случае, когда вещество помещают во внешнее магнитное поле. Сходство с диамагнетизмом также и в отсутствии зависимости от температуры, и в величине такого магнитного момента, обычно составляющего  $0 \div 500 \cdot 10^{-6}$  единиц СГС на 1 моль (см. табл. 25.1). При рассмотрении парамагнитных свойств ионов, содержащих неспаренные электроны, часто пренебрегают ТНП, однако в работах, претендующих на точность, этого делать не следует. Конечно, если в измеренную величину магнитной восприимчивости вносится поправка на диамагнетизм (см. следующий раздел), то нелогично избегать поправки на ТНП, если такой парамагнетизм существует в данной системе.

## 25.6. Диамагнетизм

Диамагнетизм присущ всем видам вещества. В любом веществе либо все электроны, либо по крайней мере некоторая их часть находится на замкнутых оболочках. Спинный и орбитальный моменты электронов на замкнутых оболочках всегда скомпенсированы таким образом, что их суммарный магнитный момент равен нулю. Однако если такой атом или молекулу поместить во внешнее магнитное поле, то появляется небольшой магнитный момент, величина которого пропорциональна напряженности поля. Электронные спины никакого отношения не имеют к этому индуцированному моменту; электроны с антипараллельными спинами на замкнутых оболочках остаются тесно связанными в пары. Однако под действием магнитного поля электрическое облако слегка деформируется, так что возникает некоторый результирующий орбитальный момент, направленный противоположно наложенному полю. За счет этого противоположного направления диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля.

Любой атом, содержащий хотя бы одну замкнутую электронную оболочку, в магнитном поле проявляет диамагнетизм, действующий противоположно парамагнетизму, даже если этот атом имеет постоянный магнитный момент. За счет диамагнетизма экспериментально измеряемый магнитный момент, как правило, несколько меньше истинного момента, обусловленного парамагнетизмом.

Поскольку диамагнетизм обычно на несколько порядков слабее парамагнетизма, вещества, обладающие неспаренными электронами, почти всегда ведут себя как парамагнетики. Конечно, очень разбавленный раствор парамагнитного вещества в диамагнитном растворителе (например, в воде) может оказаться диамагнитным вследствие того, что в таком растворе на одну парамагнитную частицу приходится большое число диамагнитных частиц. Другое важное свойство диамагнетизма — это независимость его величины от температуры



Это легко понять, поскольку индуцированный момент определяется лишь размерами и протяженностью орбиталей замкнутых оболочек, а эти характеристики не зависят от температуры.

### 25.7. Магнитная восприимчивость

Интерпретация экспериментальных значений магнитных моментов дает ценные сведения для химика. Однако непосредственно опытным путем магнитный момент нельзя измерить. Вместо этого измеряют магнитную восприимчивость вещества, а по величине восприимчивости рассчитывают магнитный момент парамагнитного иона или атома, содержащегося в данном веществе.

Магнитную восприимчивость определяют следующим образом. Если вещество помещено в магнитное поле напряженностью  $H$ , то индукция  $B$  внутри вещества выражается как

$$B = H + 4\pi I \quad (25.5)$$

Величину  $I$  называют намагниченностью. Отношение  $B/H$ , называемое магнитной проницаемостью данного вещества, равно

$$B/H = 1 + 4\pi (I/H) = 1 + 4\pi \chi \quad (25.6)$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость единицы объема или просто объемная восприимчивость. Физический смысл уравнения (25.6) нетрудно понять. Магнитная проницаемость  $B/H$  представляет собой отношение плотности магнитных силовых линий внутри вещества к плотности силовых линий в этом же месте в отсутствие вещества. Так, объемная восприимчивость в вакууме по определению равна нулю, поскольку в вакууме обязательно  $B/H = 1$ . Восприимчивость диамагнитного вещества отрицательна вследствие того, что силовые линии индуцированных диполей уничтожают некоторую часть силовых линий внешнего магнитного поля. Внутри парамагнетика поток индукции больше, чем в вакууме, поэтому магнитная восприимчивость у парамагнитных веществ положительна.

Существует много методов определения магнитной восприимчивости. Все эти методы основаны на измерении силы, действующей на тело, помещенное в неоднородное магнитное поле. Чем более парамагнитно вещество, тем сильнее оно смещается в более интенсивную часть магнитного поля.

### 25.8. Магнитный момент и магнитная восприимчивость

В общем случае удобнее рассматривать магнитную восприимчивость, отнесенную к единице веса, а не к единице объема; поэтому

примем следующие обозначения:

$$\chi/d = \chi \quad (25.7a)$$

$$M_\chi = \chi_M \quad (25.7b)$$

Здесь  $d$  — плотность вещества ( $g/cm^3$ ),  $M$  — молекулярный вес. Величину  $\chi$  называют удельной восприимчивостью, а  $\chi_M$  — молярной восприимчивостью. Измерив значение объемной восприимчивости  $\chi$  и вычислив по нему величину  $\chi_M$ , можно внести поправку на диамагнетизм и ТНП. В результате получим «исправленную» молярную восприимчивость  $\chi_M^{испр}$ , которая наиболее интересна при обсуждении электронного строения веществ.

Пьер Кюри в своей классической работе показал, что магнитная восприимчивость парамагнетиков обратно пропорциональна температуре. Эта зависимость довольно точно или с очень хорошим приближением выражается простым уравнением

$$\chi_M^{испр} = C/T \quad (25.8)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $C$  — характеристическая константа для данного вещества, называемая константой Кюри. Уравнение (25.8) известно как закон Кюри\*. Это уравнение можно вывести теоретически. Магнитное поле, в которое помещен образец, стремится упорядочить направления моментов всех парамагнитных атомов или ионов; с другой стороны, тепловое возбуждение вносит беспорядок в ориентацию моментов отдельных частиц. Возникает ситуация, аналогичная той, которая наблюдается при электрической поляризации вещества, содержащего электрические диполи, что хорошо известно из обычного курса физической химии. При помощи простой статистической обработки получаем уравнение, которое показывает, как в зависимости от температуры изменяется молярная восприимчивость вещества, содержащего независимые атомы, ионы или молекулы, имеющие магнитный момент  $\mu$  (в  $\mu_B$ ):

$$\chi_M^{испр} = \frac{N\mu^2/3k}{T} \quad (25.9)$$

В этом уравнении  $N$  — число Авогадро, а  $k$  — постоянная Больцмана. Сопоставляя уравнения (25.8) и (25.9), находим, что

$$C = N\mu^2/3k \quad (25.10)$$

при любой данной температуре

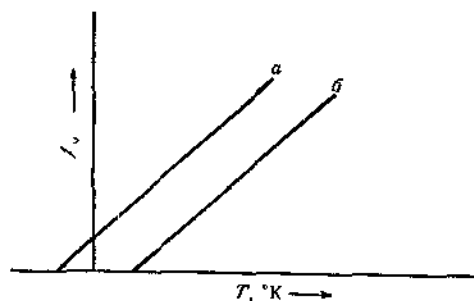
$$\mu = \sqrt{3k/N} \cdot \sqrt{\chi_M^{испр} T} \quad (25.11)$$

\* В действительности вначале закон Кюри был установлен для величины  $\chi$ , т.е. без учета диамагнетизма и ТНП. Однако ценность и область применения этого закона только увеличиваются, если принять во внимание оба указанных фактора.

Подставляя числовое значение  $\sqrt{3k/N}$ , получаем

$$\mu = 2,84\sqrt{\chi_M^{\text{испр}} T} \quad (25.12)$$

Итак, установился следующий порядок определения магнитного момента: непосредственно измеряют объемную восприимчивость вещества, затем вычисляют  $\chi_M$ , а для более точных целей вносят поправки на диамагнетизм и ТНП. Зная величину  $\chi_M^{\text{испр}}$  и температуру, при котором производилось измерение восприимчивости, по уравнению (25.12) рассчитывают магнитный момент иона, атома или молекулы, ответственных за парамагнетизм.



Р и с. 25.2. Отклонения от закона Кюри, которые можно описать законом Кюри — Вейсса

На основании уравнения (25.8) следует ожидать, что если измерить  $\chi_M$  для данного вещества при разных температурах, то зависимость между обратной величиной  $\chi_M^{\text{испр}}$  и температурой графически должна выражаться проходящей через начало координат прямой линией с наклоном, равным  $C$ . Для многих веществ действительно наблюдается такая зависимость в пределах ошибки эксперимента. Однако для ряда веществ прямая на таком графике не проходит через начало координат, а пересекает ось абсцисс при температуре либо ниже  $0^\circ \text{ К}$  (а), либо выше  $0^\circ \text{ К}$  (б) (рис. 25.2). Очевидно, чтобы интерпретировать такую зависимость, необходимо несколько видоизменить уравнение Кюри:

$$\chi_M^{\text{испр}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (25.13)$$

Здесь  $\theta$  — температура, при которой прямая пересекает ось абсцисс. Такое выражение носит название *закона Кюри — Вейсса*, а величину  $\theta$  называют *постоянной Вейсса*. Действительно, это уравнение можно вывести, если отказаться от предположения о том, что магнитные диполи отдельных ионов, атомов или молекул твердого вещества совершенно независимы друг от друга (что принималось

при выводе уравнения (25.9)], и допустить, что ориентация каждого магнитного диполя зависит от ориентации соседних диполей, так же как и от наложенного внешнего магнитного поля. В таком случае можно полагать, что константа Вейсса учитывает межмолекулярное или межмолекулярное взаимодействие. При помощи константы Вейсса можно исключить этот осложняющий эффект, если для вычисления магнитного момента вместо уравнения (25.12) пользоваться уравнением

$$\mu = 2,84\sqrt{\chi_M^{\text{испр}} (T - \theta)} \quad (25.14)$$

К сожалению, известны случаи, когда магнитные свойства вещества подчиняются уравнению Кюри — Вейсса, но константу Вейсса нельзя интерпретировать таким простым путем. При этом далеко не всегда можно пользоваться уравнением (25.14). В случае, если опытные данные не подчиняются закону Кюри, а применимость закона Кюри — Вейсса сомнительна (даже если данные удовлетворяют этому уравнению), лучше всего вычислить магнитный момент при данной температуре по закону Кюри, т. е. по уравнению (25.12). Найденную таким образом величину называют *эффективным магнитным моментом*  $\mu_{\text{эф}}$  при данной температуре. При этом опытные факты не связываются ни с какими сомнительными предположениями.

## 25.9. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм

Помимо только что рассмотренного обычного парамагнетизма, для которого справедлив закон Кюри или Кюри — Вейсса, а восприимчивость не зависит от напряженности магнитного поля, существуют другие виды парамагнетизма, для которых зависимость от температуры и от напряженности поля значительно сложнее. Наиболее важными из них являются ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Не вдаваясь в подробности феноменологического или теоретического описания, рассмотрим лишь наиболее важные особенности этих видов магнетизма. На рис. 25.3 для сравнения приведена качественная зависимость восприимчивости от температуры для простого парамагнетика (а), ферромагнетика (б) и антиферромагнетика (в). Конечно, график а просто отражает закон Кюри. На графике б следует отметить излом при некоторой температуре  $T_K$ , называемой точкой Кюри. При температурах выше точки Кюри вещество подчиняется закону Кюри либо Кюри — Вейсса, т. е. ведет себя как обычный парамагнетик. Ниже точки Кюри, однако, зависимость восприимчивости от температуры изменяется, а сама восприимчивость начинает зависеть от напряженности поля. У антиферромагнетиков (в) также имеется характеристическая температура  $T_N$ , называемая точкой Нэеля. При температурах выше  $T_N$  вещество

является простым парамагнетиком, а ниже  $T_H$  восприимчивость уменьшается при понижении температуры.

Указанные особенности поведения ферромагнитных и антиферромагнитных веществ ниже точки Кюри или точки Нэеля объясняются межионными взаимодействиями, энергия которых соизмерима с тепловой энергией при температуре Кюри или Нэеля, а при понижении температуры становится значительно больше тепловой энергии. В случае антиферромагнетизма магнитные моменты ионов в решетке стремятся упорядочиться так, чтобы уничтожить друг

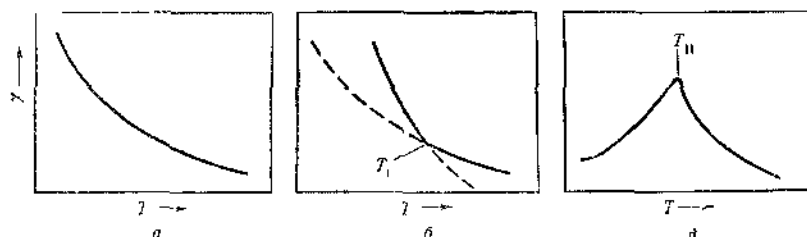


Рис. 25.3. Диаграммы, демонстрирующие качественную температурную зависимость магнитной восприимчивости для:

а — простого парамагнетика, б — ферромагнетика и в — антиферромагнетика

друга. Выше температуры Нэеля тепловое возбуждение препятствует такому эффективному упорядочению и взаимодействия проявляются лишь в форме константы Вейсса, которая по порядку величины близка температуре Нэеля. Однако ниже точки Нэеля эффективность такого антипараллельного упорядочения значительно возрастает, что приводит к уменьшению восприимчивости. В ферромагнитном веществе моменты отдельных ионов стремятся упорядочиться и стать параллельными, взаимно усиливая друг друга. Выше точки Кюри тепловая энергия более или менее способна нарушить упорядоченную ориентацию; однако ниже  $T_K$  тенденция к упорядочению преобладает и восприимчивость растет с понижением температуры значительно быстрее, чем это наблюдалось бы при полной независимости одного иона от другого.

Межионные взаимодействия, хотя бы и очень слабые, по-видимому, существуют даже в таких веществах, которые обычно считаются простыми парамагнетиками, и, следовательно, для любого вещества должна быть некоторая температура, возможно и очень низкая, ниже которой вещество будет вести себя как ферро- или антиферромагнетик в зависимости от знака взаимодействия. Вопрос о том, почему в некоторых веществах эти взаимодействия столь сильны, что точка Кюри или Нэеля для них лежит вблизи или даже выше комнатной температуры, все еще представляет собой нерешенную проблему.

Во многих случаях природа магнитных взаимодействий, несомненно, отличается от непосредственных диполь-дипольных взаимодействий, вероятно, в этом взаимодействии активное участие принимают электроны атомов, расположенных между ионами переходных металлов, например, в окислах, сульфидах, галогенидах и других соединениях.

Вообще ферро- и антиферромагнитные взаимодействия ослабевают, если магнитные частицы отделить друг от друга физически. Так, межионные взаимодействия, проявляющиеся в твердом состоянии, в растворе обычно исчезают. Это относится и к твердым растворам, например у  $K_2OsCl_6$   $\mu_{эфф}$  на атом Os при  $300^\circ K$  равен  $1,44 \mu_B$ , а у твердого раствора, содержащего  $\leq 10$  мол. %  $K_2OsCl_6$  в диамагнитном и изоморфном  $K_2PtCl_6$ ,  $\mu_{эфф}$  при той же температуре возрастет до  $1,94 \mu_B$  за счет исчезновения антиферромагнитного взаимодействия между ионами  $Os^{IV}$ , которое осуществляется через атомы хлора.

Особенно интересен случай, когда в антиферромагнитном взаимодействии принимают участие несколько разных ионов, например два или три, входящих в один многоядерный комплекс. Конечно, такое взаимодействие соответствует образованию слабой химической связи. Если такое взаимодействие становится достаточно сильным, то состояние с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  связанное состояние, становится настолько устойчивым, что при обычных температурах вещество будет диамагнитным. Однако в некоторых случаях, например в димерных карбоксилатах  $Cu^{II}$  (см. стр. 41), энергия взаимодействия между неспаренными электронами при комнатной температуре меньше тепловой энергии, и вещество остается парамагнитным. Однако  $\mu_{эфф}$  все же меньше, чем у изолированных ионов, и его величина заметно уменьшается при понижении температуры. Так,  $\mu_{эфф}$  для иона  $Cu^{II}$  обычно составляет  $1,8-1,9 \mu_B$  при  $300^\circ K$ , а в  $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$   $\mu_{эфф} \approx 1,4 \mu_B$  и с понижением температуры уменьшается. Можно думать, что при  $0^\circ K$  или вблизи этой температуры, когда тепловая энергия практически исчезает, момент падает до нуля.

#### 25.10. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Это сравнительно недавно обнаруженное явление открыло новые возможности для изучения электронного строения молекул при помощи магнитных методов. Поскольку ознакомление с теорией электронного парамагнитного резонанса требует серьезных познаний в области квантовой механики, ограничимся здесь лишь кратким описанием этого явления и укажем на наиболее важные результаты, которые можно получить при помощи спектров ЭПР.

Электронный парамагнитный резонанс можно наблюдать, помещая в магнитное поле молекулы или ионы с одним или несколькими неспаренными электронами. Под действием магнитного поля в молекуле, содержащей один неспаренный электрон в  $S$ -состоянии ( $l=0$ ), снимается спиновое вырождение, т. е. энергия электрона в двух состояниях с различными значениями  $M_S$  ( $+1/2$  и  $-1/2$ ) становится различной. Этот эффект легко понять, используя классические представления об электроны как о маленьком магните в поле большого магнита. Если направление магнитного поля электрона совпадает с направлением внешнего поля (рис. 25.4, а), то потен-

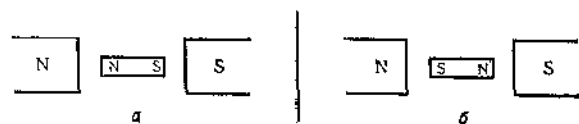


Рис. 25.4. Диаграмма, демонстрирующая а — благоприятное и б — неблагоприятное расположение небольшого магнита (например, электрона) в поле большого магнита

циальная энергия будет несколько выше, а если направления полей противоположны (рис. 25.4, б), — несколько ниже. Количественное рассмотрение показывает, что разность энергий между этими двумя ориентациями спина равна  $g\beta H$ , где  $g$  — упоминавшееся ранее гиромагнитное отношение,  $\beta$  — магнетон Бора, а  $H$  — напряженность магнитного поля. При тепловом равновесии нижнее состояние заселено электронами несколько больше верхнего. Поэтому если на систему подействовать излучением с частотой  $\nu$ , для которой выполняется условие  $h\nu = g\beta H$ , то наблюдается некоторое поглощение энергии, так как переходы на высокий уровень более многочисленны, чем обратные переходы на нижний уровень. Меняя частоту (в микроволновой области) в достаточно широком интервале, можно наблюдать при определенной частоте максимум поглощения и, зная величину  $H$ , рассчитать значение  $g^*$ . В простейшем случае для изолированной молекулы с одним неспаренным электроном  $g=2,00$ , однако на практике встречаются более сложные случаи. Возникающие при этом осложнения в спектрах ЭПР позволяют получить интересные сведения об электронном строении молекул. Укажем кратко три основных типа таких осложнений\*

\* В микроволновой области непрерывное изменение частоты излучения связано с серьезными техническими трудностями. Поэтому в большинстве существующих спектрометров ЭПР для записи спектра изменяют напряженность магнитного поля  $H$  при постоянной строго фиксированной частоте  $\nu$  (обычно около 9000 мегц). — Прим. перс.

1. Часто наблюдаемая величина  $g$  отличается от значения 2,00. Такое отклонение можно объяснить вкладом в магнетизм орбитальной составляющей. На основании очень точных данных, полученных при помощи спектров ЭПР, удается вычислить вклад орбитальной составляющей с большой степенью точности, что позволяет подробно выяснить заселенность орбиталей, степень их гибридизации и т. д.

В некоторых веществах два (или более) одинаковых иона находятся в различном координационном окружении или различно ориентированы по отношению к осям кристалла. При измерении магнитной восприимчивости, как правило, удается определить лишь усредненное значение восприимчивости для обоих ионов, тогда как метод ЭПР позволяет обнаружить даже незначительные различия между такими ионами.

2. При исследовании небольших строго ориентированных монокристаллов можно наблюдать явление магнитной анизотропии. Наличие анизотропии означает, что величина  $g$ , следовательно, и резонансная частота зависят от ориентации кристалла по отношению к направлению внешнего магнитного поля  $H$ . Величину  $g$  в каком-либо произвольно выбранном направлении можно выразить в виде результирующего тензора, составляющими которого являются тензоры  $g_x, g_y, g_z$  в направлении трех взаимно перпендикулярных осей. Во многих случаях две такие тензорные компоненты равны между собой, а два различных значения  $g$  обозначают  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , если  $g_{\parallel}$  — значение  $g$  в каком-то определенном направлении, то  $g_{\perp}$  — проекция  $g$  на любую прямую, расположенную в плоскости, перпендикулярной этому направлению. Пользуясь свойствами тензоров, можно определить среднее по всем направлениям значение  $g_{cp}$

$$g_{cp}^2 = \frac{1}{3}(g_x^2 + g_y^2 + g_z^2) = \frac{1}{3}(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) \quad (25.15)$$

Обычные измерения магнитной восприимчивости для порошкообразных образцов позволяют найти лишь значение  $g_{cp}$  и не дают никаких сведений об отдельных значениях  $g_x, g_y, g_z$  или  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , тогда как при помощи сравнительно простых измерений спектра ЭПР для небольшого монокристалла можно получить подробные сведения о магнитной анизотропии в кристалле. В принципе осуществимо и в некоторых случаях было выполнено измерение магнитной восприимчивости в различных направлениях для крупных монокристаллов, однако такой эксперимент весьма сложен, а точность его невысока.

Данные о магнитной анизотропии позволяют получить подробные сведения о характере связи металл — лиганд в комплексных соединениях.

3. Слабое магнитное поле атомного ядра часто вызывает расщепление линий в ЭПР-спектре (сверхтонкая структура). По величине

такого расщепления можно полуколичественно судить о распределении «электронной плотности» неспаренного электрона на отдельных орбиталях в различных атомах.

В заключение следует упомянуть еще об одном большом преимуществе метода ЭПР, а также о его недостатках в сравнении с методом определения магнитной восприимчивости. В оптимальных условиях измерения (ширина линии, чувствительность прибора, отношение сигнала к уровню шумов) метод ЭПР обладает исключительно высокой чувствительностью вплоть до концентрации  $\sim 10^{-12}$  парамагнитных частиц в 1 л. Магнитную восприимчивость, как правило, удается измерить более или менее точно лишь в том случае, если суммарный парамагнетизм образца значительно превышает его диамагнетизм, а количество исследуемого вещества достаточно велико ( $> 100$  мг). Поэтому метод ЭПР весьма удобен для изучения очень малых количеств вещества, а также образцов с очень низкой концентрацией парамагнитных частиц (ионов или свободных радикалов). Если говорить о недостатках метода ЭПР, то следует прежде всего отметить, что во многих случаях приходится снимать спектр при очень низких температурах, например при температуре жидкого азота или даже жидкого гелия. Применение низкой температуры диктуется необходимостью снизить спин-решеточную релаксацию, благодаря чему можно обнаружить линии в спектре ЭПР, недоступные наблюдению при обычных температурах. Во многих случаях, особенно если парамагнитный ион содержит четное число электронов, при любых условиях эксперимента спектр ЭПР почти невозможно обнаружить. Кроме того, для снятия спектров ЭПР применяются дорогостоящую и сложную аппаратуру, а интерпретация спектров зачастую очень сложна и требует большого искусства. Техника измерения магнитной восприимчивости сравнительно несложна, применение этого метода не связано с особыми ограничениями, и если парамагнитный ион присутствует в образце в достаточной концентрации, его восприимчивость всегда можно экспериментально измерить и получить сведения о его магнитном моменте. За исключением особых случаев, метод ЭПР никоим образом не заменяет измерений магнитной восприимчивости. Определение магнитной восприимчивости остается одним из наиболее ценных и широко применяющихся в химии методов исследования электронного строения соединений переходных металлов.

### ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Среди оптически активных неорганических соединений наиболее важными или, по крайней мере, наиболее подробно изученными за последние годы являются комплексы переходных металлов, содер-

жащие два или три хелатных кольца. Ранее (на стр. 171, ч. 1) уже были упомянуты такие оптические изомеры. Комплексы переходных металлов имеют большое значение в изучении оптической активности благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, некоторые комплексы переходных металлов, особенно  $\text{Co}^{III}$ ,  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Rh}^{III}$ ,  $\text{Ir}^{III}$  и др., представляют настолько инертные в кинетическом отношении комплексы, что их оптические изомеры вполне поддаются разделению, а степень их рацемизации мала и отдельные изомеры удобно изучать спектроскопически. Во-вторых, для подробного исследования энергетических уровней и электронных спектров изучаемых соединений; решение той и другой задачи значительно облегчается в случае комплексов переходных металлов, так как обычно эти соединения имеют и их полосы поглощения находятся в видимой области.

### 1. Основные принципы и определения

Можно ожидать, что молекула будет оптически активна в том и только в том случае, если ее структуру нельзя точно совместить с ее зеркальным отражением. Такую молекулу называют *хиральной*. Асимметрия возникает тогда, когда у молекулы нет зеркально-поворотной оси симметрии  $S_n$ , ни центра симметрии  $i$  и плоскости симметрии  $\sigma$  (см. стр. 159, ч. 1). Поскольку ось  $S_2$  одновременно является центром инверсии, а плоскость  $\sigma$  можно рассматривать как ось  $S_1$ , условие асимметрии можно кратко сформулировать так: отсутствие у молекулы какой-либо зеркально-поворотной оси симметрии  $S_n$ , где  $n \geq 1$ . Шестикоординатные хелатные комплексы типа  $M(\text{бидентатный лиганд})_3$  или *цис*- $M(\text{бидентатный лиганд})_2X_2$  имеющие симметрию соответственно  $D_3$  и  $C_2$ , естественно, этому условию не удовлетворяют данному условию и представляют собой наиболее распространенные примеры оптически активных соединений, в которых «центром диссимметрии» является центральный атом металла.

Простейшим способом обнаружения оптической активности, несомненно, уже знаком читателю. Он заключается в том, что при пропускании плоскополяризованного монохроматического света через раствор содержащий молекулы той или другой энантиомерной формы (или некоторый избыток одной формы), наблюдается вращение плоскости поляризации света.

Чтобы лучше понять особенности этого и некоторых других связанных с ним явлений, рассмотрим подробнее природу плоскополяризованного света. Если смотреть вдоль пучка плоскополяризованного света, то в плоскости, проходящей через это направление, находится электрический вектор, колеблющийся по синусо-

идальному волновому закону с частотой, равной частоте света. Перпендикулярно этой плоскости и направлению пучка расположена плоскость колеблющегося магнитного вектора, но в данном случае это несущественно.

Пучок плоскополяризованного света полезно представить в виде суммы двух равных по амплитуде и совпадающих по фазе бес-

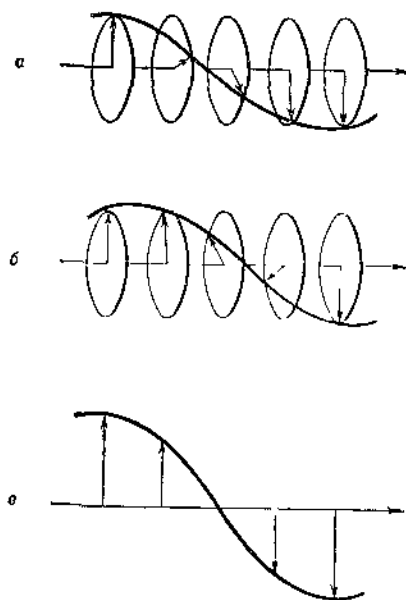


Рис. 25.5

а — пучок света, циркулярнополяризованный вправо, б — пучок света, циркулярнополяризованный влево, в — плоскополяризованный пучок, образующийся в результате сложения пучков а и б. Горизонтальная стрелка — направление распространения света, перпендикулярные ей стрелки — мгновенное пространственное направление электрического вектора (рис. из статьи Mason S. F., «Chemistry in Britain», 1965, 245).

конечных пучков света, поляризованных по кругу, причем один из них поляризован вправо, другой — влево. Электрический вектор циркулярнополяризованного света за время одного полного колебания равномерно поворачивается вокруг направления луча на угол  $2\pi$ . На рис. 25.5 показано, как при сложении двух пучков, поляризованных в противоположных направлениях, получается пучок плоскополяризованного света. Необходимо отметить наиболее важное свойство таких пучков — они энантиоморфны друг другу, т. е. один из них является точным зеркальным отражением другого.

Теперь представим себе молекулы АВ, состоящие из двух асимметричных половин, скажем А(+) или А(-) и В(+) или В(-).

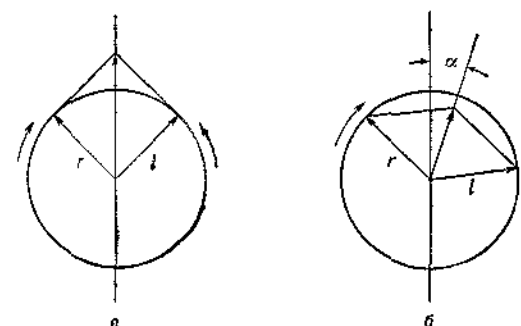


Рис. 25.6

а — схема сложения векторов  $r$  и  $l$  двух пучков циркулярнополяризованного света (мгновенная картина вдоль направления распространения пучков) результирующий вектор расположен в вертикальной плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа б — если  $n_l > n_r$ , то вектор  $l$  вращается медленнее вектора  $r$  и плоскость, в которой расположен результирующий вектор, отклоняется от вертикальной плоскости на угол  $\alpha$ .

Такие половинки способны соединяться в молекулы разного типа, например диастереоизомерные молекулы А(-)В(-) и А(-)В(+). Из-за этого значения физических свойств таких молекул будут различны, поскольку из-за действия двух циркулярнополяризованных пучков света с каждой энантиоморфной модификации асимметричной молекулы будет несколько отличаться по величине. Для нас важны два типа таких различий: 1) для циркулярнополяризованного света должно иметь место отличие в показателях преломления  $n_r$  и

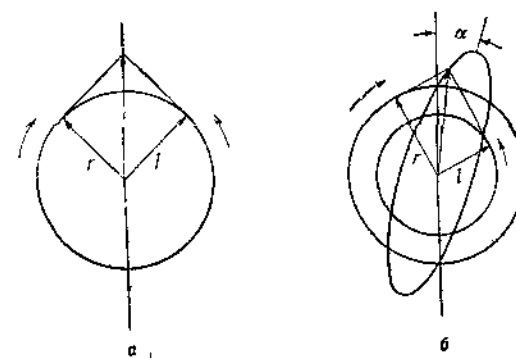


Рис. 25.7

а — схема, подобная схеме рис. 25.6, а, б —  $n_l > n_r$ , а также  $\epsilon_l > \epsilon_r$ , векторы  $r$  и  $l$  изменяются не только по направлению, но и по величине, благодаря чему результирующий вектор описывает эллипс. Следует обратить внимание на то, что на данной диаграмме величина  $\epsilon_l - \epsilon_r$  для наглядности сильно преувеличена по сравнению с реально существующей.

$n_i$ ; 2) соответствующие молярные коэффициенты поглощения  $\epsilon_r$  и  $\epsilon_l$  также должны различаться.

Если бы существовало только различие в показателях преломления, то вращение плоскости поляризации можно было бы объяснить так, как это показано на рис. 25.6, где вращение плоскости поляризации является результатом запаздывания одного светового компонента по сравнению с другим.

В действительности же одновременно существует и различие между величинами  $\epsilon_r$  и  $\epsilon_l$ . Это значит, что вращающиеся «плоскости» поляризации уже не являются истинными плоскостями. Это легко понять из рис. 25.7; поскольку после прохождения через оптически активную среду один вращающийся вектор по своей длине не равен другому, результирующий вектор описывает некоторый эллипс,

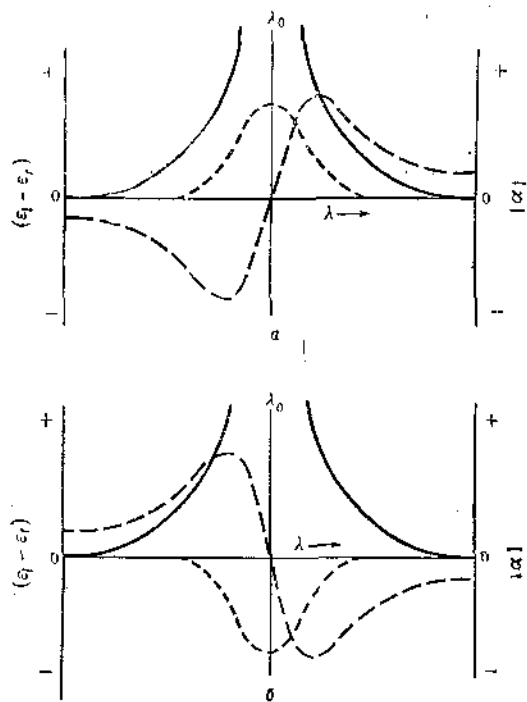


Рис. 25.8. Эффект Коттона: круговой дихроизм ( $\epsilon_l - \epsilon_r$ ) и дисперсия оптического вращения  $[\alpha]$  на примере асимметричного соединения с полосой поглощения, центр которой находится при длине волны  $\lambda_0$  (предполагается, что в данной области спектра отсутствуют другие полосы поглощения).

а — положительный эффект Коттона; б — отрицательный эффект Коттона.  
— — — поглощение; — — — круговой дихроизм ( $\epsilon_l - \epsilon_r$ ); — — — оптическое вращение  $[\alpha]$ .

главная ось которого определяет «плоскость» поляризации, а длина малой оси равна абсолютной величине разности  $|\epsilon_l - \epsilon_r|$ . Обычно эта разность очень мала, так что о «плоскости» поляризации можно говорить в довольно точном приближении. Однако эта величина все же существует, она измерима и ответственна за так называемый *круговой дихроизм*.

Очень важно отметить, что как оптическое вращение, так и круговой дихроизм зависят от длины волны, особенно в области полос электронного поглощения атома или иона, являющегося «центром диссимметрии». Кроме того, при данной длине волны значения  $n_l - n_r$  и  $\epsilon_l - \epsilon_r$  для одной энантиоморфной модификации равны и противоположны по знаку значениям для другой модификации. На рис. 25.8 схематически показано изменение величин  $n_l - n_r$  и  $\epsilon_l - \epsilon_r$  в зависимости от длины волны для одной пары изомеров в области полосы поглощения с максимумом при  $\lambda_0$ . Изменение угла вращения плоскости поляризации с длиной волны называется *дисперсией оптического вращения* (ДОВ). Это явление вместе с круговым дихроизмом (КД) и сопутствующим ему эллиптическим характером поляризации представляет собой *эффект Коттона*, названный в честь французского физика Эме Коттона, который в 1895 г. впервые изучил зависимость этих явлений от длины волны.

## 25.12. Применения

В настоящее время химики-неорганики изучают эффект Коттона в двух целях. Во-первых, он позволяет установить конфигурацию родственных асимметричных молекул и таким образом выяснить стереоспецифический характер некоторых реакций. Во-вторых, данные о величине ДОВ и КД нужны для определения или подтверждения правильности отнесения полос поглощения в электронном спектре и уточнения сведений об электронном строении комплексов. Этот аспект применения эффекта Коттона в настоящее время находится в стадии активной разработки, и для него до сих пор нет какой-либо общепринятой теории.

В настоящее время данные по ДОВ и КД широко применяют для установления конфигурации родственных молекул, и этот метод является предметом многочисленных исследований. Найдены приближенные соотношения между эффектом Коттона и абсолютной конфигурацией молекул, однако эту проблему нельзя еще считать окончательно решенной. Для родственных молекул нетрудно найти чисто эмпирические соотношения, что иллюстрируется рис. 25.9 на примере кривых КД для  $(+)\text{[Coen}_3\text{]}^{3+}$  и  $(+)\text{[Co(l-pn)}_3\text{]}^{3+}$ , где знак (+) указывает, что у обоих изомеров величина  $[\alpha]$  для D-линии натрия положительна. Кривая для l-pn (l-пропилендиамин)

приведена на рис. 5.XXXVб (стр. 174, ч. 1). Ясно, что оба иона должны иметь одинаковую абсолютную конфигурацию. Конфигурация иона  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$  была определена по аномальной дисперсии рентгеновских лучей и схематически показана на рис. 25.9

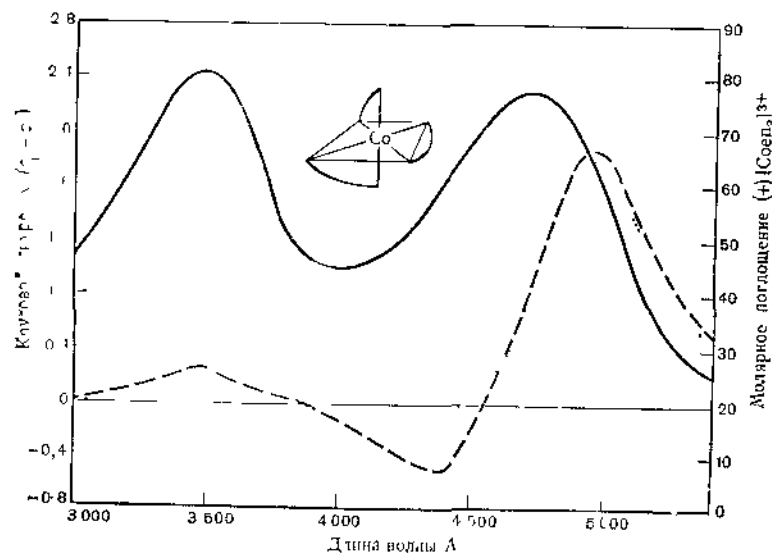


Рис. 25.9

— спектр поглощения  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$  в видимой области; --- круговой дихроизм  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$ ; — мольная молярная поглощения справа шкалы кругового дихроизма  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$ . Спектры поглощения  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$  и  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$  практически идентичны. Формула изображает абсолютную конфигурацию иона  $(+)\text{[Coep}_3\text{]}^{3+}$ , определенную на основании аномального рассеяния рентгеновских лучей.

## СВЯЗИ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ

### 25.13. Общие замечания

В последние годы стало известно, что переходные элементы d-группы способны образовывать очень интересные соединения, в молекулах которых содержится два или более атома металла, непосредственно связанных между собой. Сравнительно недавно такие связи считались необычными. Однако сейчас нет ни одного элемента d-группы, для которого не было бы известно хотя бы по одному такому соединению. У некоторых элементов, особенно у тяжелых, в низших состояниях окисления тенденция к образованию связей металл — металл (гомофилизм) является важнейшим из химиче-

ских свойств. Гомофилизм особенно характерен для Nb, Ta, Mo, W и Re. Прежде всего выясним, как можно установить наличие связи металл — металл. В различных соединениях, по-видимому, встречаются самые разнообразные взаимодействия металл — металл, от слабого спин-спинового, как в  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , до прочных кратных связей в ионах  $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ .

Наиболее надежные сведения о наличии связи металл — металл можно получить на основании полных данных о структуре молекулы. В случае таких соединений, как  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  или  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ , где атомы металла являются ближайшими соседями, а мостиковые группы отсутствуют, существование связи металл — металл совершенно очевидно. В более общем случае о наличии такой связи свидетельствует укороченное по сравнению с обычным расстояние между атомами металла, даже если между ними есть мостиковые группы. Однако к этому критерию связи следует относиться весьма осторожно, так как расстояния металл — металл вообще могут меняться в широких пределах. Например, в  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ , несомненно, существует связь Mo—Mo, так как в димере отсутствуют мостиковые группы и атомы Mo являются ближайшими соседями, расстояние Mo—Mo равно 3,22 Å. С другой стороны, в соединении  $\text{MoO}_3$ , где также были постулированы связи Mo—Mo, атомы Mo расположены в цепи с мостиками, образующими парами атомов кислорода, расстояния Mo—Mo здесь разные и составляют 2,50 и 3,10 Å. Полагают, что короткое расстояние отвечает связи металл — металл, а более длинное — отсутствию такой связи; однако последнее расстояние короче, чем длина связи Mo—Mo в  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ .

Несомненно, длина связи одной и той же кратности между двумя атомами металла существенно зависит от окислительного состояния металла, природы остальных лигандов и других особенностей строения молекулы. Поэтому судить о наличии и прочности связи металл — металл по межатомному расстоянию следует с большой осторожностью.

Другое часто применяемое доказательство наличия связи металл — металл есть уменьшение (вплоть до нуля) магнитного момента по сравнению с моментом для изолированного иона металла. Полагают, что такое уменьшение момента обусловлено спариванием электронных спинов при взаимодействии металл — металл. Поскольку измерение магнитной восприимчивости сравнительно несложно, этот косвенный критерий наличия связи металл — металл используют весьма часто. Однако при этом во избежание ошибок необходимо соблюдать очень большую осторожность в выводах. Об этом свидетельствуют следующие факты:

1) У ионов с четным числом электронов спаривание спинов может произойти благодаря низкой симметрии окружения изолиро-



важного иона. Несимметричное окружение приводит к расщеплению энергетических уровней, которые являются вырожденными у изолированного иона. Это явление особенно характерно для более тяжелых переходных элементов, у которых внутриионное спаривание спинов осуществляется наиболее легко.

2) Межионное спаривание спинов электронов может происходить при участии электронов анионов, расположенных между ионами металла. Хорошим примером могут служить двухъядерные комплексы  $[(\text{TiO}(\text{S}_2)_2)_2\text{MoO}_4]\text{O}$  и  $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{1-}$ , содержащие линейные группировки  $\text{M}=\text{O}-\text{M}$ . Подробнее об этих соединениях будет сказано в гл. 30. Более сложным является случай  $\text{RuO}_2$ . Это вещество построено по типу рутила (стр. 66, ч. 1). Каждый ион  $\text{Ru}^{IV}$  находится в центре почти правильного октаэдра из ионов кислорода, а каждый ион кислорода в равной степени связан с тремя ионами рутения(IV). Таким образом, здесь нет ни локализованных двухцентровых связей между ионами рутения, ни укороченных расстояний  $\text{Ru}-\text{Ru}$ , свидетельствующих о наличии сильного взаимодействия металл—металл. Тем не менее это соединение, содержащее ионы  $d^2$  в октаэдрическом координационном окружении, диамагнитно. Наиболее вероятным объяснением этого факта является образование вытянутых молекулярных орбиталей, по существу энергетических полос, за счет увеличенного перекрывания атомных орбиталей металла и кислорода [2]. С другой стороны,  $\text{MoO}_2$  имеет искаженную структуру рутила, в которой ионы  $\text{Mo}^{IV}(d^2)$ , как уже было указано, расположены попарно. Это соединение также диамагнитно, но здесь спаривание электронов, если не целиком, то хотя бы частично, обусловлено наличием связи металл—металл. Таким образом, магнитные свойства не позволяют судить об отличии электронного строения этих двух соединений. Данные о магнетизме нельзя использовать для суждения о наличии взаимодействия металл—металл в обоих соединениях, так как такое взаимодействие безусловно имеет место только в одном из них.

3) Большие значения констант спин-орбитального взаимодействия для более тяжелых переходных элементов часто приводят к очень небольшой величине магнитной восприимчивости даже в отсутствие связи металл—металл. Этот вопрос будет в дальнейшем рассмотрен на стр. 335.

Соединения со связью металл—металл можно классифицировать по различным признакам. Так, среди них можно выделить соединения, в которых имеются связи между одинаковыми атомами, и соединения со связью между разными атомами. По другой классификации различают соединения с двухцентровыми связями металл—металл, т. е. с группировками  $\text{M}_2$ , и соединения, в которых взаимодействие охватывает три или большее число атомов металла. Группировки из нескольких атомов металла в соединениях второго типа

называют *кластерами*; они будут описаны в разд. 25.15. Фактически почти все известные в настоящее время кластеры состоят из одинаковых атомов, поэтому соединения с разными атомами описывают при помощи представлений о двухцентровых взаимодействиях. Однако это вовсе не значит, что не могут существовать кластеры, состоящие из атомов разных металлов.

В некоторых недавно опубликованных работах [3—5] рассматриваются факторы, влияющие на образование связей металл—металл, особенно связей между одинаковыми атомами. Авторы этих работ пытались найти закономерности, которые могли бы служить основой для поиска и синтеза новых соединений со связью металл—металл. Анализировали энергии сублимации металлов, протяженность орбиталей, эффекты отталкивания между заполненными орбиталями и электрическими зарядами ионов. Однако при этом не удалось обнаружить никаких закономерностей. Вероятно, в этой области необходимо накопить еще много экспериментальных данных. Особенно нужны подробные сведения о связи между устойчивостью таких соединений и положением металла в периодической таблице, его состоянием окисления и природой связанных с ним лигандов.

#### 25.14. Соединения с двухцентровыми связями металл—металл

(Связи между одинаковыми атомами. Такие связи встречаются во многих самых разнообразных соединениях. Ниже будут приведены примеры разных классов соединений со связью этого типа:

1) *Карбонилы металлов и металлоорганические соединения.* Связь металл—металл существует как в мостиковых соединениях, так и в отсутствие мостиковых групп. Примерами служат соответственно  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Такие связи имеются почти во всех многоядерных карбонилах металлов и в их производных. В гл. 27 рассмотрены подробности структуры таких соединений.

2) *Соли карбоновых кислот.* Ранее уже упоминались карбоксилаты  $\text{Cu}^{II}$ , в этих соединениях энергия взаимодействия металл—металл составляет величину порядка 1 ккал/моль, и такое взаимодействие вряд ли можно назвать связью [5a]. Однако у ацетатов  $\text{Mo}^{II}$ ,  $\text{Rh}^{II}$ ,  $\text{Re}^{III}$  и в различных карбоксилатах  $\text{Cr}^{II}$  найдена структура такого же типа. Сравнительно короткие расстояния металл—металл и наличие большого числа спаренных электронов наводят на мысль о том, что в этих случаях между атомами металла существует истинная связь металл—металл. У ацетатов  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Cr}^{II}$ ,  $\text{Rh}^{II}$  и  $\text{Mo}^{II}$  расстояния  $\text{M}-\text{M}$  в ангстремах соответственно составляют (в скобках приведены расстояния, ориентировочно подсчитанные Полингом для простых связей металл—металл): 2,64 (2,34); 2,46 (2,36); 2,45 (2,50); 2,11 (2,60). Вывод о слабом взаимодействии  $\text{Cu}-$

Си в соединениях  $\text{Si}^{\text{II}}$  согласуется с большой величиной межатомного расстояния по сравнению с ожидаемой длиной простой связи. В соединениях  $\text{Cr}^{\text{II}}$  и  $\text{Rh}^{\text{II}}$  у каждого атома металла спарено соответственно по четыре и по три электрона, поэтому здесь укороченные межатомные расстояния свидетельствуют о наличии связи металл—металл. Неясно лишь, являются ли эти связи действительно четверной и тройной. Возможно, что некоторые взаимодействия, приводящие к спариванию спинов, в этих случаях сравнительно слабы. Однако в анионе  $\text{Mo}^{\text{II}}$  исключительно короткое расстояние  $\text{Mo—Mo}$  позволяет предположить существование кратной связи. Вполне возможно даже, что в этом соединении связь четверная, как и в рассматриваемом далее ионе  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ .

3) Ионы типа  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$  и их производные. В этих соединениях две квадратные группы  $\text{ReX}_4$  связаны непосредственно через атомы рения, без каких-либо мостиковых групп. Структура замечательна тем, что расстояния  $\text{Re—Re}$  составляют всего лишь 2,24 Å, а взаимная ориентация групп  $\text{ReX}_4$  заклоненная (eclipsed), а не заторможенная (staggered). Структура иона  $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$  приведена на рис. 30.Г.5. Было показано [6], что эти структурные особенности, а также диамагнетизм соединения находят наилучшее объяснение\* при условии, что атомы рения соединены между собой четырьмя связями: одной  $\sigma$ , двумя  $\pi$  и одной  $\delta$ .  $\delta$ -Связь имеет две узловые плоскости, которые пересекаются вдоль линии, соединяющей ядра; в рассматриваемом случае  $\delta$ -связь образуется за счет  $d_{xy}$ -орбиталей атомов рения (за ось  $z$  принята линия связи  $\text{Re—Re}$ ).

4) Кристаллические галогениды и халькогениды металлов. Большинство таких соединений построено в виде октаэдра из ионов галогенида или халькогенида. Часто ионы лигандов образуют бесконечные цепи с плотной или несколько искаженной плотной упаковкой. Иногда октаэдры расположены небольшими группами или лентами. Наличие связи металл—металл приводит к тому, что атомы металла смещаются по отношению к центру октаэдра и сближаются, взаимодействуя через грань или ребро октаэдра. Примерами могут служить  $[\text{W}_2\text{Cl}_8]^{3-}$  и  $\text{NbI}_4$ —ленты, состоящие из октаэдров, соединенных соответственно по граням и по ребрам; структуры обоих соединений приведены в гл. 30.

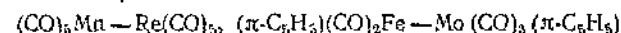
5) В различных соединениях спектроскопически обнаружены взаимодействия металл—металл, например в  $\text{Ni}(\text{DMF})_2$  или в комплексах  $\text{Pt}^{\text{II}}$  типа  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ . Однако прочность таких свя-

\* На наличие связи металл—металл в  $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$  впервые указали В. И. Белова и Я. К. Сыркин на основании обнаруженного ими диамагнетизма. Рентгеноструктурное исследование, проведенное П. А. Казьминич и В. Г. Кузнецовым, подтвердило этот вывод и привело к заключению, что связь  $\text{Re—Re}$  является кратной, так как межатомное расстояние на 0,5 Å короче, чем в металлическом  $\text{Re}$  — *Прим. ред.*

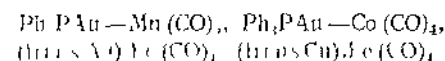
зей, вероятно, невелика. Хотя по принятой авторами классификации ртуть не является переходным элементом, в некоторых отношениях она весьма близка к переходным металлам; достаточно указать ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  в соединениях формально одновалентной ртути. Наконец, следует отметить наличие взаимодействия  $\text{Mo—Mo}$  во многих соединениях и комплексах  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  (например, в  $\text{MoO}_3$ ) и  $\text{Mo}^{\text{V}}$  (например, в ионе  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ).

Связи между атомами различных металлов. Число известных соединений этого рода не превышает нескольких десятков. Причина немногочисленности их заключается в том, что до недавнего времени их синтезом занимались очень немногие исследователи. Не подлежит сомнению, что таких соединений может существовать очень много. Ниже приведены некоторые известные в настоящее время примеры таких соединений.

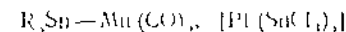
Смешанные карбонилы:



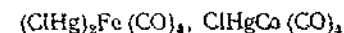
Соединения золота, серебра и меди:



Соединения олова с переходными металлами



Соединения ртути с переходными металлами:



### 25.15. Кластеры

Кластер (буквальный перевод «рой») представляет собой группу из трех или большего числа атомов металла, каждый из которых связан со всеми остальными атомами металла или с большей их частью. Некоторые соединения этого типа известны давно, однако большинство из них было синтезировано или идентифицировано лишь в последнее время, и сейчас эта область химии переживает период бурного развития. Кластеры обнаружены в соединениях разных типов, однако чаще всего это карбонилы металлов или низшие галогениды.

Среди карбониллов встречаются трехъядерные кластеры, например  $\text{Os}_3$  в  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ , четырехъядерные, например  $\text{Co}_4$  в  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , шестиядерные кластеры, например  $\text{Rh}_6$  в  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}$ . Структура некоторых из них приведена и обсуждается в гл. 27. Известны некоторые анионы многоядерных карбониллов, такие, как  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{3-}$  и  $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ , в которых, вероятно, содержатся кластеры, однако до-

казательств в пользу этого вывода до сих пор нет, за исключением  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ . Трехъядерный кластер имеется также в соединении  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_2$ . Связи металл—металл в этих кластерах еще не изучены достаточно подробно, хотя имеются данные, свидетельствующие о том, что представления о молекулярных орбиталях наилучшим образом подходят для описания делокализации связей в таких системах.

Среди низших галогенидов были обнаружены только треугольные  $\text{M}_3$  и октаэдрические  $\text{M}_6$  группы с некоторыми видоизменениями.

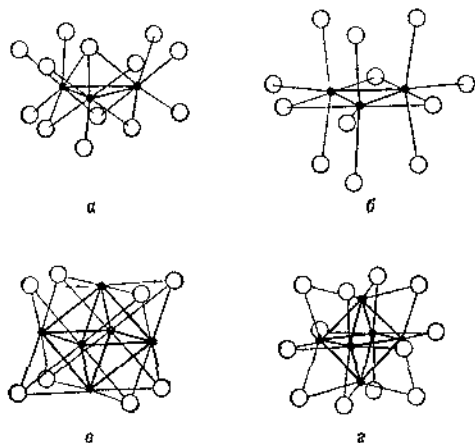


Рис. 25.10. Схема четырех кластерных структур.

а — элемент структуры  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$  и  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ ; б — элемент структуры многих производных галогенида  $\text{Re}(\text{III})$ ; в — элемент структуры соединений, содержащих ион  $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ ; г — элемент структуры низших галогенидов Nb и Ta.

ями, обусловленными расположением галогенидных ионов, связанных с атомами металла. На рис. 25.10 приведены типичные структуры таких соединений. Вещества, содержащие эти кластеры, будут описаны более подробно в соответствующих разделах гл. 30.

Электронное строение этих кластеров рассматривали при помощи метода валентных связей (ВС) и метода молекулярных орбиталей (МО), причем второй метод был признан более удачным [7]. В качестве примера рассмотрим несколько соединений, структура которых показана на рис. 25.10.

Трехъядерный кластер (рис. 25.10,а) был впервые обнаружен в смешанном оксиде  $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ , а затем в  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ . При помощи простого метода МО ЛКАО для этого случая были найдены [8] типы и относительные энергии связывающих молекулярных орбиталей:  $A_1^0 \ll E < A_1^0$ . Уровень  $A_1$  является невырожденным, а  $E$  — дважды вырожденным. В случае  $\text{Mo}_3\text{O}_8^{4-}$  шесть электронов образуют замкну-

тую оболочку с конфигурацией  $(A_1^0)^2(E)^4$ , что согласуется с отсутствием неспаренных электронов. В соединении  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  семь электронов, поэтому один из них должен находиться на орбитали  $A_1^0$ . Приведенные примеры демонстрируют преимущества метода МО, где все орбитали кластера делокализованы по сравнению с методом ВС с локализованными двухцентровыми связями. Все три атома Nb в  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  эквивалентны, поэтому каждому из них следует приписать одну и ту же формальную степень окисления, равную  $8/3$ ; в терминах классических двухцентровых связей это было бы трудно сделать.

Трехъядерный кластер другого типа (рис. 25.10,б) характерен для соединений типа галогенидов рения(III), где на молекулярных орбиталях кластера располагаются двенадцать электронов. Метод МО позволяет установить, что здесь имеется шесть связывающих молекулярных орбиталей, целиком заполненных двенадцатью электронами, этот вывод хорошо согласуется с диамагнетизмом соединений, содержащих кластеры такого типа. Приближенно можно сказать, что порядок связи  $\text{Re—Re}$  равен двум, так как на связывающих МО находится шесть пар электронов, а в состав кластера входят три связанных между собой атома металла. На основании магнитных и некоторых химических свойств было также высказано предположение [9], что в хлориде рения(IV) содержится кластер  $\text{Re}_3$  со структурой, подобной структуре кластеров  $\text{Re}(\text{III})$ . Если отнять три электрона от иона  $\text{Re}_3\text{Cl}_4$ , то должна получиться молекула  $\text{Re}(\text{III})_2 (= \text{Re}(\text{IV})\text{Cl}_2)$ , в которой один неспаренный электрон распределен в системе  $\text{Re}_3$ . Экспериментальные данные согласуются с этим предположением.

Кластеры типа  $\text{M}_6\text{X}_8$  (рис. 25.10,в) встречаются в так называемых дигалогенидах молибдена и вольфрама и в родственных им соединениях. Во многих химических реакциях сохраняется неизменной группа  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ . Поскольку каждый атом Mo находится в формальном состоянии окисления II, в кластере  $\text{Mo}_6$  должно быть  $6 \times 4 = 24$  электрона. По методу МО здесь имеется двенадцать связывающих орбиталей. Соединение в действительности диамагнитно, однако этот факт нетрудно объяснить и в рамках обычных представлений о двенадцати двухцентровых двухэлектронных связях.

Судя по имеющимся в настоящее время структурным данным, из четырех типов кластеров, приведенных на рис. 25.10, наиболее распространены октаэдры  $\text{M}_6\text{X}_{12}$  с галогенными мостиками над каждым ребром октаэдра. Такие структуры встречаются в основном в некоторых низших галогенидах Nb и Ta, включая галогениды типа  $\text{MX}_{2,3}$  и  $\text{MX}_{2,5}$ , а также гидраты  $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В соединениях последнего типа имеется диамагнитная группировка  $\text{M}_6\text{X}_{12}^{2+}$ , в которой атом металла находится в состоянии окисления  $7/3$ . В соответствии с простым методом МО здесь имеется восемь связывающих ор-

биталей, на которых располагаются 16 электронов кластера  $M_6$ . Соединения  $MX_{2,33}$  построены аналогично, но они не содержат молекул воды. В соединениях  $MX_{2,6}$  атом металла находится в степени окисления 2,5, поэтому на орбиталях кластера  $M_6$  в этом случае располагается только 15 электронов. В соответствии с этим предположением магнитные свойства соединения свидетельствуют о наличии одного неспаренного электрона на шесть атомов металла.

Для кластеров типа  $M_6X_8$  и  $M_6X_{12}$  недавно была предложена схема электронного строения, в соответствии с которой каждой грани октаэдра отвечает трехцентровая молекулярная орбиталь, занятая парой электронов [10].

### Литература

- Adv. Chem. Series, № 49, A.C.S., Washington, D. C., 1965.  
Механизм неорганических реакций, главным образом по химии переходных элементов.
- Carrington A., Longuet-Higgins H. C., Quart. Rev., 14, 427 (1960).  
Спектры ЭПР кристаллических соединений переходных металлов.
- Figgis B. N., Lewis J., Prog. Inorg. Chem., 6, 37 (1964).  
Современный обзор по теории и экспериментальным данным, относящимся к магнетохимии переходных элементов.
- Figgis B. N., Lewis J., в сб. Technique of Inorganic Chemistry, Jonassen H. B., Weissberger A., eds., Vol. IV, Interscience—Wiley, New York, 1965.  
Подробное введение в технику эксперимента в области магнетохимии.
- Gillard R. D., Prog. Inorg. Chem., 7 (1966).  
Оптическая активность комплексных соединений.
- Инграм Д., Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, 1959.  
Рекомендуется для предварительного ознакомления с методом ЭПР.
- Lewis J., Pure and Applied Chem., 10, 11 (1965).  
Взаимодействие металл—металл в комплексах переходных металлов.
- Nyholm R. S., Tobolsky M. L., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 5, 1 (1963).  
Общий обзор по устойчивости различных окислительных состояний переходных металлов.
- Rado G. T., Suhl H., eds., Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials, Academic Press, New York.  
Издание в нескольких томах, в основном посвященное физике магнитных материалов.
- Sargeson A. M., в сб. Chelating Agents and Metal Chelates, F. P. Dwyer, D. P. Mellor, eds., Academic Press, London, 1964.  
Статья общего характера, посвященная оптическим явлениям, методам разделения оптических изомеров, дисперсии оптического вращения и т. д.
- Велюз Л., Легранд М., Гроссжеи М., Оптический круговой дихроизм, «Мир», 1967.  
Принципы, методы измерения и области применения (в основном для органической химии).
- Woldbye F., Rec. Chem. Prog., 24, 197 (1964).  
Оптическая активность комплексных соединений.

Woldbye F., в сб. Technique of Inorganic Chemistry, H. B. Jonassen, A. Weissberger, eds., Vol. IV, Interscience—Wiley, New York, 1965.

Подробный и доступный обзор по экспериментальным методам, эмпирическим корреляционным соотношениям и другим практическим аспектам оптической активности комплексных соединений.

1. Hochstrasser R. M., J. Chem. Educ., 42, 154 (1965).
2. Goodenough J. B., Bull. Soc. chim. France, 4, 1200 (1965).
3. Schafer H., Schnering H. G., Angew. Chem., 76, 833 (1964).
4. Sheldon J. C., Aust. J. Chem., 17, 1191 (1964).
5. Lewis J., Nyholm R. S., Sci. Progr., 52, 557 (1964).
- 5a. Royer D. J., Inorg. Chem., 4, 1830 (1964).
6. Cotton F. A., Inorg. Chem., 4, 337 (1965).
7. Cotton F. A., Haas T. E., Inorg. Chem., 3, 10 (1964).
8. Cotton F. A., Inorg. Chem., 3, 1217 (1964).
9. Cotton R., Martin R. L., Nature, 205, 239 (1965).
10. Kettle S. F. A., Theoret. Chim. Acta, 3, 211 (1965).

# 26

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ; ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

### ВВЕДЕНИЕ

#### 26.1. Происхождение различных теорий

В разд. 5.2 было отмечено, что под влиянием работ Вернера и его современников, а также представлений Льюиса и Сиджвика об образовании химической связи за счет пары электронов возникла мысль о том, что лиганд представляет собой группу атомов, способную отдавать пару электронов иону металла или какому-либо другому акцептору, в результате чего образуется так называемая координационная связь. Эти представления о характере химической связи в комплексных соединениях в дальнейшем были развиты Полингом и сформулированы в виде *теории валентных связей*. Теория Полинга пользовалась широкой популярностью среди химиков в период 30—40-х годов. Однако в 50-е годы в дополнение к ней получила распространение *теория поля лигандов*. Эта теория была разработана физиками, главным образом Ван Флехом и его учениками, в период 30—40-х годов и вновь открыта химиками-теоретиками в начале 50-х годов. Теория поля лигандов в ее современном виде является развитием чисто электростатических представлений, впервые сформулированных в 1929 г. Г. Бете в виде так называемой *теории кристаллического поля*.

В теории кристаллического поля (ТКП), как будет видно из дальнейшего, вопрос о взаимодействии между ионом металла и лигандами сводится к чисто электростатической задаче, основанной на модели, в которой лиганды рассматриваются как точечные заряды или точечные диполи. Однако существует и другой, можно сказать, совершенно противоположный подход к решению вопроса о взаимодействии металл—лиганд. Это взаимодействие можно описать при помощи *молекулярных орбиталей*, образующихся при перекрывании орбиталей металла и лигандов. Указанные методы основаны на со-

вершенно разных физических представлениях и на первый взгляд в математической форме не имеют ничего общего. Тем не менее, как отметил в свое время Ван Флек, между ними существует глубокая и тесная связь, поскольку оба метода в строгой математической форме используют свойства симметрии комплекса. Недавно связь между этими методами была изучена более подробно, и метод ТКП был описан при помощи эквивалентных операторов [1]. После подробного ознакомления с методами ТКП и МО снова будет рассмотрен этот вопрос и точно установлено соотношение между обеими теориями, а также их связь с теорией валентных связей.

Основное затруднение метода ТКП заключается в том, что в этом случае не учитывается частично ковалентный характер связей металл — лиганд, и поэтому все эффекты, обусловленные ковалентным характером связей, в простом методе ТКП остаются совершенно необъяснимыми. С другой стороны, теория кристаллического поля позволяет очень просто и легко рассчитать числовые значения многих характеристик электронного строения комплексов. В противоположность этому числовые расчеты по методу МО значительно более трудоемки. В связи с этим был разработан модифицированный метод ТКП с введением эмпирических параметров, при помощи которых можно учесть ковалентный характер связей, минуя строгое формальное описание этого эффекта. Такому усовершенствованию ТКП часто придают теоретический вид, называя (ТПЛ) Однако эти термины иногда обозначают всю совокупность теоретических методов, от электростатической ТКП до теории МО. В данной главе будет использован термин ТПЛ именно в этом смысле, а усовершенствованная форма ТКП, в которой применяют эмпирические параметры, позволяющие без строгого учета внести поправки на ковалентный характер связи, будет названа *модифицированной теорией кристаллического поля* (МТКП).

Теория поля лигандов в указанном выше смысле рассматривает два вопроса: 1) происхождение и 2) последствия расщепления внутренних орбиталей иона под действием его координационного окружения. При этом рассматриваются только частично заполненные внутренние орбитали, т. е. *d*- и *f*-орбитали. В данном случае ограничимся рассмотрением только *d*-орбиталей. Указанные две составные части теории поля лигандов можно до известной степени рассматривать порознь. Дело в том, что многие явления, связанные с расщеплением *d*-уровней, удастся понять, не выясняя происхождения самого эффекта расщепления орбиталей.

Разумеется, невозможно строго рассмотреть все последствия расщепления *d*-уровней без подробного обсуждения сил, вызывающих этот эффект.

Начнем с описания формальной стороны ТКП. Однако при ознакомлении с разд. 26.2 очень важно иметь в виду, что здесь дается

чисто формальное описание, не имеющее реального физического смысла, поскольку в действительности *атомы лигандов не являются точками*. Напротив, это частицы, размеры и строение которых почти такие же, как и самого атома металла. Тем не менее формальная ТКП исторически является предшественником теории поля лигандов. В ряде случаев она позволяет получить полезные результаты, а знакомство с ней совершенно необходимо для обсуждения и чтения литературы

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

### 26.2. Расщепление $d$ -уровней в электростатическом поле

Рассмотрим ион металла  $M^{n+}$ , расположенный в центре октаэдра, в вершинах которого находятся точечные заряды, как показано на рис. 26.1. Предположим, что у этого иона металла, помимо заполненных оболочек, есть один  $d$ -электрон; таким ионом может быть

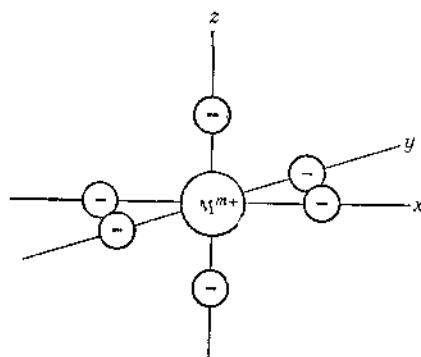


Рис. 26.1. Схема октаэдрического расположения шести отрицательно заряженных групп вокруг центрального иона  $M^{n+}$  в декартовых координатах.

$Ti^{III}$ ,  $V^{IV}$  и т. д. До тех пор пока ион свободен, этот  $d$ -электрон с одинаковой вероятностью может находиться на любой из пяти  $d$ -орбиталей, поскольку они все энергетически эквивалентны. Однако в рассматриваемом случае  $d$ -орбитали уже не эквивалентны. Некоторые из них расположены ближе к отрицательным зарядам в вершинах октаэдра, чем другие, и электрон, очевидно, будет стремиться занять такую орбиталь, чтобы оказаться как можно дальше от отрицательных зарядов. Учитывая форму различных  $d$ -орбиталей (рис. 1.8) и сравнивая ее с рис. 26.1, можно заметить, что ветви орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  вытянуты непосредственно в сто-

рону точечных зарядов. Ветви орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  расположены в пространстве между зарядами. Это хорошо видно на рис. 26.2. Нетрудно также убедиться в том, что все три орбитали во второй

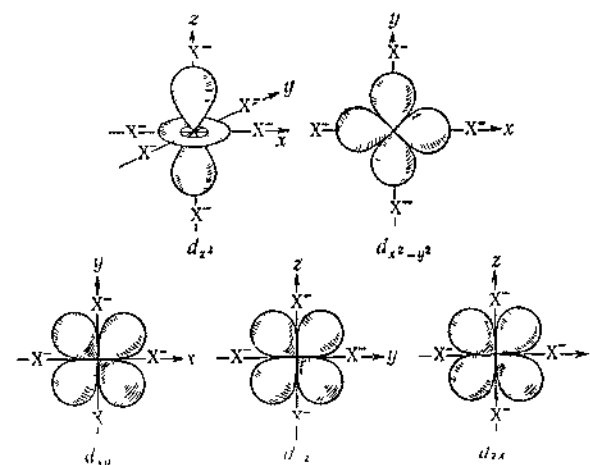


Рис. 26.2. Схемы пяти  $d$ -орбиталей, эквивалентных в поле октаэдра. Ветви орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  направлены к отрицательным зарядам, а ветви орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  направлены в промежутки между ними (ср. с рис. 1.8).

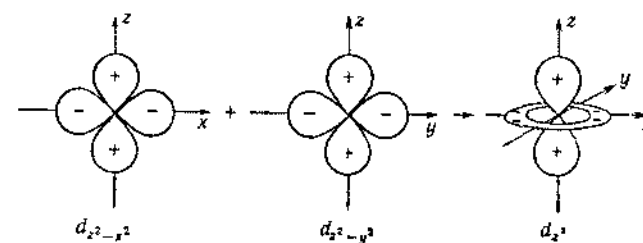


Рис. 26.3. Схемы орбиталей  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$ , которые при сложении образуют орбиталь  $d_{z^2}$ .

группе, а именно  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ , одинаково выгодны для рассматриваемого электрона; в октаэдрическом комплексе все три орбитали будут находиться в одинаковом положении относительно лигандов. Обе менее выгодные орбитали,  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , также эквивалентны; это не ясно из рис. 26.2, но на рис. 26.3 показано, почему это так. Ранее указывалось, что орбиталь  $d_{z^2}$  можно представить в виде линейной комбинации двух орбиталей,  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$ , каждая из которых, очевидно, эквивалентна орбитали  $d_{x^2-y^2}$ . Следует, однако, отметить, что обе указанные орбитали не существуют порознь,

а разделение орбитали  $d_{z^2}$  на две составляющие понадобилось лишь для того, чтобы *наглядно* убедиться в эквивалентности орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  в октаэдрическом поле точечных зарядов

Итак, у иона металла, оказавшегося в октаэдрическом окружении из шести отрицательных зарядов, имеется два типа  $d$ -орбиталей: три эквивалентные орбитали одного вида, обычно обозначаемые  $t_{2g}$  (иногда  $d_e$  или  $\gamma_5$ ), и две эквивалентные орбитали другого вида, их обычно обозначают  $e_g$  (иногда  $d_y$  или  $\gamma_3$ ). Энергия орбиталей  $e_g$  выше, чем энергия орбиталей  $t_{2g}$ . Этот вывод наглядно

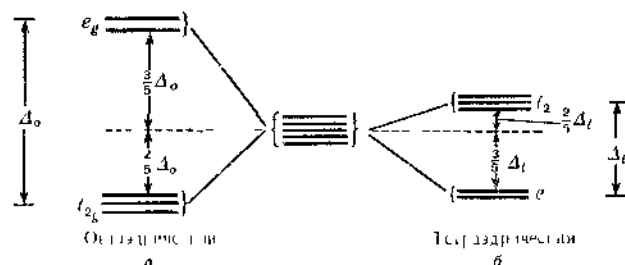


Рис. 26.4 Диаграмма энергетических уровней, образующихся в результате расщепления  $d$ -орбиталей в электростатическом поле октаэдрической и тетраэдрической конфигурации

показан на схеме энергетических уровней, приведенной на рис. 26.1,а

Из рис. 26.4,а видно, что разница в энергии уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$  обозначена через  $\Delta_o$ , индекс  $o$  означает октаэдр. Кроме того, на рисунке указано, что уровень  $e_g$  расположен на  $3/5\Delta_o$  выше, а уровень  $t_{2g}$  на  $2/5\Delta_o$  ниже уровня энергии нерасщепленных  $d$ -орбиталей. Это нуждается в пояснении. Представим себе, что катион, содержащий десять  $d$ -электронов, по два на каждой  $d$ -орбитали, помещен в центр полый сферы, радиус которой равен межъядерному расстоянию  $M-X$ , а заряд величиной  $6e$  равномерно распределен по всей поверхности сферы. В сферическом поле уровень  $d$ -орбиталей остается пятикратно вырожденным\*. Полная энергия системы, т. е. иона металла и заряженной сферы, имеет вполне определенное значение. Теперь предположим, что электрический заряд сферы превращен в шесть отдельных точечных зарядов, каждый величиной  $e$ , расположенных в вершинах правильного октаэдра, но все еще на поверхности сферы. Естественно, такое перераспределение отрицательного заряда на поверхности сферы не может изменить полной энергии

\* У иона, помещенного в сферическое поле, энергия всех уровней, конечно, значительно возрастает, но *поравному* для орбиталей разных типов.

системы, если ион металла состоит только из сферически симметричных электронных оболочек. Но уже известно, что в результате такого перераспределения зарядов энергия электронов на орбитали  $e_g$  стала выше, чем электронов на орбитали  $t_{2g}$ . Следовательно, суммарное уменьшение энергии для четырех  $d$ -электронов равно суммарному повышению энергии для шести  $d$ -электронов, т. е. энергия орбиталей  $e_g$  возросла на  $6/4$  от величины падения энергии орбиталей  $t_{2g}$ , что эквивалентно указанному ранее отношению  $3/5 : 2/5$ .

Для описанной картины расщепления уровней характерно то, что алгебраическая сумма всех изменений энергии орбиталей равна

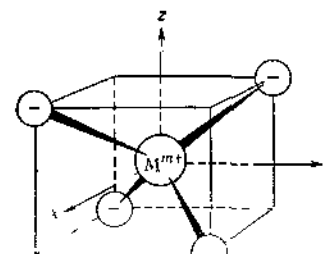


Рис. 26.5 Схема тетраэдрического расположения четырех отрицательных зарядов вокруг иона металла  $M^{n+}$  по о-полюскам системы координат, которые используются для обозначения  $d$ -орбиталей

нулю, т. е. при таком расщеплении, как принято говорить, «сохраняется центр тяжести» всех уровней. Правило сохранения центра тяжести носит общий характер и справедливо для любого расщепления под действием чисто электростатических сил при условии, что данный набор уровней заметно отличается по энергии от всех остальных уровней, с которыми он мог бы взаимодействовать.

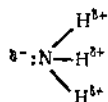
Аналогичное рассуждение можно применить и к случаю, когда электростатическое поле создается четырьмя зарядами, расположенными по вершинам тетраэдра. Схема расщепления  $d$ -уровней в таком поле приведена на рис. 26.4,б. Здесь орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$  менее устойчивы, чем орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . Этот вывод нетрудно подтвердить качественно, рассматривая пространственное расположение  $d$ -орбиталей относительно вершин тетраэдра, в которых находятся четыре отрицательных заряда (рис. 26.5)

Сравнивая тетраэдрическое окружение с октаэдрическим, можно показать, что для одного и того же катиона и одинаковых анионов при равенстве межатомных расстояний катион — анион

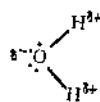
$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

Иными словами, при прочих равных условиях величина расщепления в тетраэдрическом комплексе составляет примерно половину расщепления в октаэдрическом комплексе.

Указанные результаты получены в предположении, что ионы лигандов, такие, как  $F^-$ ,  $Cl^-$  или  $CN^-$ , можно считать точечными зарядами. Нейтральные лиганды обычно являются электрическими диполями (например, 26.I и 26.II), и при сближении с положитель-



26.I



26.II

но заряженным ионом металла они обращены к нему отрицательным полюсом. Кроме того, в электрическом поле положительно заряженного иона металла такие лиганды подвергаются дополнительной поляризации. Так, в комплексе типа гексаммин ион металла окружен шестью дипольными молекулами, отрицательные полюса которых направлены в сторону металла. Результирующее действие такого окружения на  $d$ -орбитали точно такое же, как и в случае шести анионов, так что все сказанное ранее справедливо и для комплексов с нейтральными дипольными лигандами.

Рассмотрим теперь схему расщепления  $d$  уровней в тетрагональном искаженном октаэдрических, а также в плоских комплексах. Начнем с октаэдрического комплекса  $MX_6$ , от которого будем постепенно отдалять два *транс*-лиганда. Пусть эти два лиганда находятся на оси  $z$ . По мере того как расстояние между  $M^{n+}$  и этими лигандами увеличивается по сравнению с расстоянием до остальных четырех лигандов, появляются новые энергетические различия между  $d$ -орбиталями. Прежде всего исчезает вырождение  $e_g$ -орбиталей: орбиталь  $d_{z^2}$  становится устойчивее орбитали  $d_{x^2-y^2}$ . Причина этого заключается в том, что лиганды, расположенные вдоль оси  $z$ , отталкивают  $d_{z^2}$ -электрон сильнее, чем электрон  $d_{x^2-y^2}$ . Одновременно снимается трехкратное вырождение  $t_{2g}$ -уровня. За счет удаления лигандов, расположенных вдоль оси  $z$ ,  $yz$ - и  $xz$ -орбитали остаются эквивалентными друг другу, но более устойчивыми, чем  $xy$ -орбиталь, так как в силу особенностей пространственного расположения они чувствительнее к движению заряда вдоль оси  $z$ , чем  $xy$ -орбиталь. Таким образом, при небольшом тетрагональном искажении октаэдра получается распределение энергетических уровней, приведенное на рис. 26.6. Совершенно очевидно, что при тетрагональном искажении противоположного типа, т. е. когда два *транс*-лиганда подходят к иону металла ближе остальных четырех, расщепленные уровни будут расположены в обратном порядке.

Как видно из рис. 26.6, при достаточно большом тетрагональном искажении уровень  $z^2$ -орбитали в принципе может стать даже ниже уровня  $xy$ -орбитали. Произойдет ли это на самом деле даже в предельном случае, когда оба *транс*-лиганда полностью удалены и

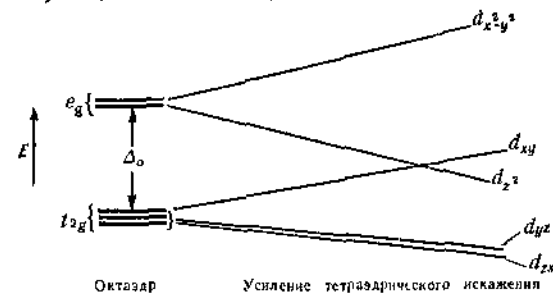


Рис. 26.6. Диаграмма энергетических уровней, показывающая дальнейшее расщепление  $d$ -орбиталей по мере последовательного искажения октаэдра при удалении двух *транс*-лигандов, расположенных на оси  $z$ .

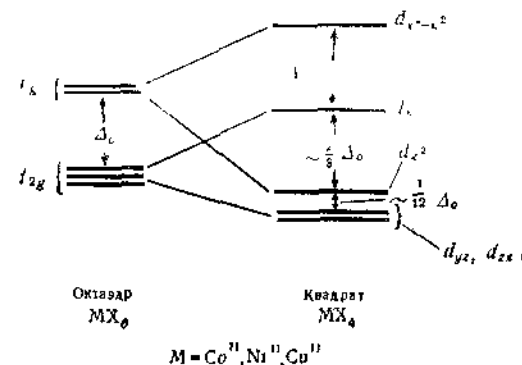


Рис. 26.7. Приближенная диаграмма энергетических уровней соответственно для октаэдрического и квадратного комплексов ионов первого ряда переходных элементов

октаэдр превращается в квадрат, зависит от свойств центрального атома и лигандов. Полуколичественные расчеты с использованием параметров, соответствующих квадратным комплексам  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  и  $Cu^{II}$ , позволили получить диаграмму энергетических уровней, приведенную на рис. 26.7. Здесь  $z^2$ -орбиталь действительно становится значительно устойчивее  $xy$ -орбитали и ее уровень приближается к уровню  $yz$ - и  $xz$ -орбиталей. Судя по диаграмме рис. 26.6, уровень  $d_{z^2}$  может оказаться даже ниже уровней  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Экспериментальные данные в некоторых случаях (например, для  $PtCl_4^{2-}$ ) подтверждают такую возможность.





лишь сравнением величины  $\Delta_o$  со средней энергией спаривания  $P$ . На рис. 26.10 приведены обе возможные конфигурации для каждого случая, а также некоторые простые соотношения для их энергии. Конфигурация с максимально возможным числом неспаренных электронов называется *высокоспиновой*; минимальное число неспаренных электронов соответствует *низкоспиновой* или *спин-спаренной*

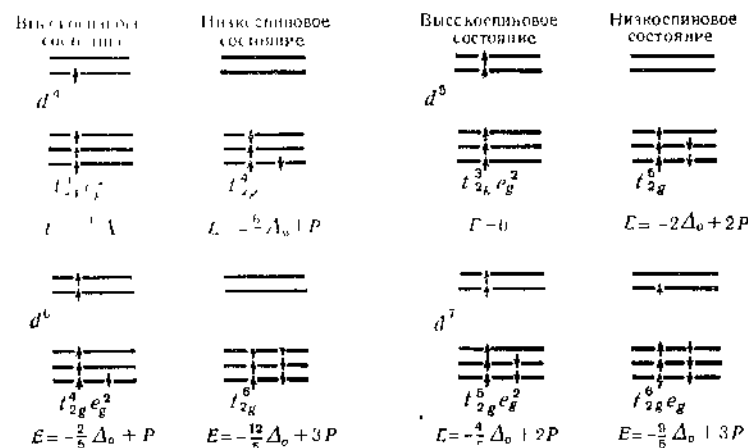


Рис. 26.10 Диаграммы, показывающие возможные высокоспиновые и низкоспиновые основные состояния для ионов с конфигурациями  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$  в октаэдрическом кристаллическом поле

На диаграмме приведены выражения для энергии конфигураций (см. текст)

конфигурации. Такие конфигурации можно представлять аналогично электронной конфигурации свободного атома, используя верхний правый индекс для указания числа электронов на занятой орбитали. Так, для иона  $d^4$  в октаэдрическом поле основным будет состояние  $t_{2g}^3 e_g^1$ ; ион  $d^5$  в октаэдрическом поле может иметь конфигурацию  $t_{2g}^3 e_g^2$  или  $t_{2g}^4 e_g^1$ . На рис. 26.10 приведено еще несколько примеров подобной записи. Энергию различных состояний отсчитывают от значения энергии нерасщепленной конфигурации (т. е. от энергии иона, помещенного в сферическую оболочку с зарядом, равным сумме зарядов лигандов). Эта энергия просто равна сумме значений  $(-\frac{2}{5}\Delta_o)$  для каждого  $t_{2g}$ -электрона,  $(+\frac{3}{5}\Delta_o)$  для каждого  $e_g$ -электрона и  $P$  для каждой пары электронов, находящихся на одной орбитали.

Для каждого из четырех случаев, в которых возможны высоко- и низкоспиновые состояния, при помощи уравнений для подсчета энергий, приведенных на рис. 26.10, можно получить соотношение

между  $\Delta_o$  и  $P$ , при котором высоко- и низкоспиновое состояние обладают одинаковой энергией:

$$\Delta_o = P$$

Во всех случаях получается одно и то же выражение. Это значит, что в октаэдрическом электростатическом поле спиновое состояние любого иона зависит лишь от того, что превышает: сила поля (мерой которой является величина энергии расщепления  $\Delta_o$ ) или средняя энергия спаривания  $P$  для данного иона. Чем сильнее кристаллическое поле, окружающее ион типа  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  или  $d^7$ , тем вероятнее, что электроны этого иона будут стремиться попасть на более устойчивые орбитали  $t_{2g}$ . Наоборот, в более слабом кристаллическом поле, где  $P > \Delta_o$ , электроны будут распределяться по всем  $d$ -орбиталям, так же как и в свободном ионе. В случае ионов типа  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  и  $d^{10}$  число неспаренных электронов всегда строго фиксировано и равно числу неспаренных электронов в изолированном ионе независимо от силы кристаллического поля.

Таблица 26.1

Расщепление в кристаллическом поле  $\Delta_o$  и энергия спаривания электронов  $P$  для ионов переходных металлов (в кДж/моль)

Конфигурация	Ион	$P$	Лиганды	$\Delta_o$	Спиновое состояние	
					предсказанное	наблюдаемое
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	23 500	$6\text{H}_2\text{O}$	13 900	Высокое	Высокое
	$\text{Mn}^{3+}$	28 000	$6\text{H}_2\text{O}$	21 000	»	»
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	25 500	$6\text{H}_2\text{O}$	7 800	»	»
	$\text{Fe}^{3+}$	30 000	$6\text{H}_2\text{O}$	13 700	»	»
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	17 600	$6\text{H}_2\text{O}$	10 400	»	»
			$6\text{CN}^-$	33 000	Низкое	Низкое
	$\text{Co}^{3+}$	21 000	$6\text{F}^-$	13 000	Высокое	Высокое
$d^7$			$6\text{NH}_3$	23 000	Низкое	Низкое
	$\text{Co}^{2+}$	22 500	$6\text{H}_2\text{O}$	9 300	Высокое	Высокое

<sup>a</sup> В дальнейшем будет показано, что в связи с так называемым нефелозаксическим эффектом эти значения энергии в комплексах занижены на ~20% по сравнению со свободными ионами. Однако легко заметить, что даже несмотря на то, что они занижены на указанную величину, предсказанные спиновые состояния остаются без изменения.

Средняя энергия спаривания электронов для ионов первого ряда переходных элементов была теоретически приближенно вычислена на основании спектральных данных. Эти значения приведены в табл. 26.1. Здесь же даны значения  $\Delta_o$  для некоторых комплексов, вычисленные методами, которые будут описаны в следующем разделе. Легко заметить, что ТКП во всех случаях правильно предсказывает спиновое состояние комплекса. В дальнейшем будет видно,

что средняя энергия спаривания электронов меняется от металла к металлу нерегулярным образом, так же как и значения  $\Delta_0$  в любом ряду лигандов. Так, из табл. 26.1 видно, что системы  $d^5$  должны быть исключительно стабильны в высокоспиновых состояниях, а системы  $d^6$  должны быть очень стабильны в низкоспиновых состояниях. Это предсказание очень хорошо согласуется с опытными данными.

При помощи ТКП, а еще лучше МТКП удается с достаточной точностью предсказать и более тонкие детали магнитных свойств комплексов, таких, как орбитальные вклады, необычную зависимость магнитного момента от температуры и магнитную анизотропию.

Однако, несмотря на довольно хорошее совпадение результатов расчета с экспериментом, модель ТКП весьма несовершенна. Основным ее недостатком заключается в том, что взаимодействие центрального атома с лигандами сводится здесь к чисто электростатическому возмущению электронной оболочки иона металла под действием соседних групп.

**Тетраэдрические комплексы.** Описанную выше процедуру можно применить и в том случае, когда ион металла находится в тетраэдрическом поле. При этом оказывается, что для ионов  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  и  $d^9$  возможны только высокоспиновые состояния, а конфигурации  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  и  $d^6$  в основном состоянии могут быть как высоко-, так и низкоспиновыми. Как и в предыдущем случае, низкоспиновое состояние будет существовать при условии, что  $\Delta_t > P$ . Поскольку величина  $\Delta_t$  равна приблизительно половине  $\Delta_0$ , следует ожидать, что низкоспиновые тетраэдрические комплексы ионов первого ряда переходных элементов, имеющих конфигурации  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  и  $d^6$ , будут встречаться крайне редко. Действительно, до сих пор не известно ни одного такого комплекса, и маловероятно, чтобы их удалось обнаружить.

**Квадратные и тетрагонально искаженные октаэдрические комплексы.** Как отмечалось выше, оба типа комплексов тесно связаны между собой, поэтому их следует обсудить одновременно.

Следует также рассмотреть влияние искажения координационного полиэдра на магнитные свойства комплекса. Искажение октаэдра может привести к дальнейшему расщеплению вырожденных уровней даже в том случае, когда в правильном октаэдре низкоспиновое состояние невозможно, например в ионах  $d^8$ . Величина этого расщепления может превышать энергию спаривания, благодаря чему произойдет спаривание электронов. В качестве примера рассмотрим поведение октаэдрической системы с конфигурацией  $d^8$ , подвергающейся тетрагональному искажению. Из предыдущего уже известно (рис. 26.6), как ослабить электростатическое поле вдоль оси  $z$ . Для этого нужно либо удалить от центрального атома лиганды, расположенные на оси  $z$ , на расстояние, большее, чем рас-

стояние от центрального атома до лигандов, расположенных в плоскости  $xy$ , либо поместить вдоль оси  $z$  два других лиганда, вклад которых в электростатический потенциал будет меньше, чем у четырех лигандов в плоскости  $xy$ . И в том, и в другом случае в результате тетрагонального искажения первоначального октаэдрического поля происходит расщепление орбиталей ( $x^2 - y^2$ ) и  $z^2$ . Уже известно, что если тетрагональное искажение становится достаточно большим, то уровень  $z^2$ -орбитали может опуститься ниже уровня  $xy$ -орбитали. В любом случае обе наиболее устойчивые  $d$ -орбитали уже не являются вырожденными, а энергия их отличается на некоторую величину  $Q$ . Теперь вопрос о

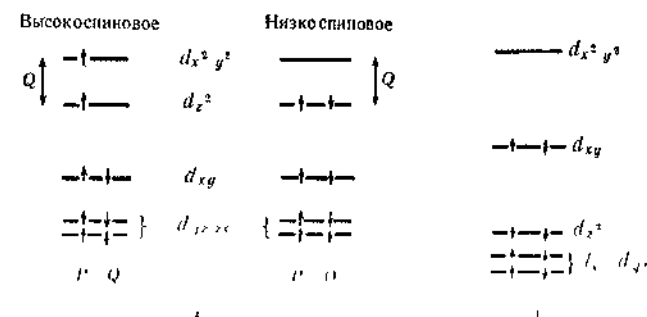


Рис. 26.11. Диаграммы энергетических уровней, демонстрирующие возможные высокоспиновые и низкоспиновые основные состояния для системы  $d^8$  (например,  $Ni^{2+}$ ) в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле. а — слабое тетрагональное искажение, б — сильное искажение или поле квадратной симметрии.

том, будет ли тетрагонально искаженный комплекс  $d^8$  высокоспиновым или низкоспиновым, определяется соотношением между энергией спаривания  $P$  и величиной  $Q$ . На рис. 26.11,а приведена диаграмма энергетических уровней при «слабом» тетрагональном искажении, т.е. в случае, когда второй высшей орбиталью все еще остается  $d_{z^2}$ .

На рис. 26.11,б показано возможное расположение уровней в сильно тетрагонально искаженном октаэдре или в предельном случае такого искажения — в квадратном четырехкоординационном комплексе (ср. с рис. 26.7), а также заполнение этих уровней для низкоспиновой конфигурации иона  $d^8$ . Вследствие большой разницы в энергии высшей занятой и следующей за ней свободной  $d$ -орбитали у реальных ионов  $d^8$ , например у  $Ni^{II}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Rh^I$ ,  $Ir^I$  и  $Au^{III}$ , высокоспиновая конфигурация невозможна. Поэтому все известные квадратные комплексы указанных ионов диамагнитны (за исключением случаев, когда сами лиганды содержат несдвоен-

ные электроны, что постулировано в некоторых случаях, см., например, стр. 157). Аналогично ионы  $d^2$  в квадратных комплексах, например в комплексах  $\text{Co}^{II}$ , бывают только низоспиновыми с одним неспаренным электроном.

Изложенная здесь простая теория позволяет предсказать или, по крайней мере, объяснить найденное экспериментально число неспаренных электронов у ионов переходных металлов в различном координационном окружении. В дальнейшем будет видно, что это удастся также и теории валентных связей, хотя для некоторых конфигураций  $d^n$  предсказания этой теории оказываются ошибочными. Большим достоинством теории кристаллического поля (и теории поля лигандов) является то, что с их помощью можно вычислить также величину магнитного момента. Такие числовые расчеты требуют привлечения довольно сложных методов квантовой механики, например введения спин-орбитального взаимодействия как возмущения первого порядка. Поэтому здесь не будут приведены эти расчеты в общем виде. Однако при рассмотрении ионов  $d^2$  в тетраэдрическом поле (стр. 287) и в некоторых других случаях будут обобщены результаты таких расчетов.

#### 26.4. Спектры поглощения

**$d^1$ - и  $d^9$ -системы.** Прежде всего рассмотрим простейший случай иона с конфигурацией  $d^1$  в октаэдрическом поле, например ион  $\text{Ti}^{III}$  в  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .  $d$ -Электрон занимает  $t_{2g}$ -орбиталь. Такой ион поглощает свет с частотой  $\nu$ , равной  $\Delta_o/h$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta_o$  — разность в энергии уровней  $t_{2g}$  и  $e_g$ . Поглощенная энергия расходуется на возбуждение электрона с  $t_{2g}$ -орбитали на  $e_g$ -орбиталь. Соответствующая этому полоса поглощения для иона гексаакватита(III) находится в видимой части спектра (см. рис. 26.12), чем и обусловлена фиолетовая окраска этого иона. Для такой полосы поглощения важны три характеристики: ее положение, интенсивность и ширина.

Положение полос в спектре поглощения обычно обозначается специальными единицами — в обратных сантиметрах или в волновых числах ( $\text{см}^{-1}$ ). В этих единицах выражают как частоты в спектре, так и энергии орбиталей.

Из рис. 26.12 видно, что величина  $\Delta_o$  для иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в указанных единицах равна  $20\,000\text{ см}^{-1}$ . Поскольку одна килокалория соответствует  $350\text{ см}^{-1}$ , расщепление составляет  $\sim 57\text{ ккал/моль}$ , что сопоставимо с обычными значениями энергии химических связей. В дальнейшем будет видно, что при помощи теории кристаллического поля вообще можно вычислить разность энергий для различных состояний  $d$ -электронов по частотам полос

спектра поглощения. В нашем случае это можно сделать очень просто, так как частота наблюдаемой полосы поглощения точно соответствует энергии расщепления  $d$ -орбиталей.

Говоря об интенсивности полосы поглощения иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , следует отметить, что эта полоса очень слаба по сравнению с полосами поглощения во многих других системах. Причина в том, что электрон переходит с одной орбитали, симметричной относительно центра инверсии, на другую орбиталь, также симметричную относительно центра. Переходы такого типа квантовомеханическими

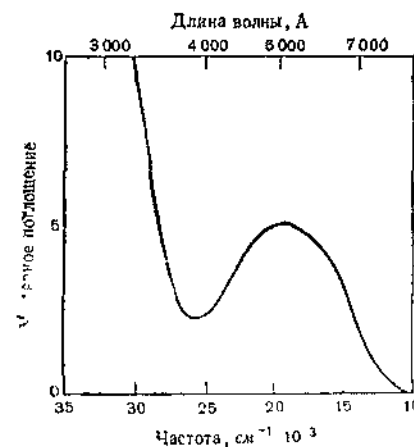


Рис. 26.12 Спектр поглощения иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в видимой области

правилами отбора номинально «запрещены». Интенсивность поглощения для «разрешенных» одноэлектронных переходов обычно характеризуется молярным коэффициентом экстинкции порядка  $\sim 10^4$ . В соответствии с теорией кристаллического поля полагают, что и в основном, и в возбужденном состоянии электроны центрального атома находятся на чистых  $d$ -орбиталях и взаимодействуют с окружающими частицами только электростатически. Если бы этот постулат выполнялся совершенно строго, то интенсивность рассматриваемой полосы поглощения была бы в точности равна нулю. Однако полоса с небольшой, но все же заметной интенсивностью возникает за счет того, что указанный постулат не является строгим.

Этот вопрос будет рассмотрен в разд. 26.8. Здесь лишь необходимо отметить, что полосы поглощения с малой интенсивностью, указывающей на «запрещенный» характер соответствующих электронных переходов, характерны для  $d-d$ -переходов всех ионов первого ряда переходных элементов.

Наконец, отметим, что максимум на кривой поглощения проявляется в виде широкой полосы, а не бесконечно узкой линии, частота которой в точности эквивалентна величине  $\Delta_o$ . Широкие полосы поглощения получаются за счет того, что возбуждение электрона сопровождается многочисленными колебательными переходами, которые расположены в интервале нескольких тысяч обратных сантиметров. Это явление характерно для спектров всех  $d^n$ -систем в кристаллическом поле, хотя в некоторых случаях, например в спектрах  $Mn^{II}$  и  $Cr^{III}$ , встречаются сравнительно узкие линии. Ширина линии будет рассмотрена в разд. 29.Г 6.

Электронные  $d-d$ -спектры ионов  $d^0$  поддаются такой же несложной трактовке, как и спектры ионов  $d^1$ . Для этого снова воспользуемся представлением о «дырках» (см. стр. 43, ч. 1), в соответствии с которой конфигурация  $d^{10-n}$  в кристаллическом поле формально не отличается от конфигурации  $d^n$  ничем, кроме знака энергии некоторых термов. В первой из них столько же «дырок» в  $d$ -оболочке, сколько электронов во второй. В соответствии с методом «дырок», который является совершенно строгим в рамках теории кристаллического поля,  $n$  «дырок» в  $d$ -оболочке можно рассматривать как  $n$  позитронов. Картина расщепления  $d$ -уровней в случае позитрона количественно совпадает с полученной ранее схемой для электрона. Единственное отличие состоит в том, что положение позитрона электростатически наиболее устойчиво в тех областях пространства, где положение электрона наименее устойчиво, и наоборот. Следовательно, для позитрона полученная ранее схема должна быть полностью обращена. Поэтому ион  $Cu^{II}$  в октаэдрическом окружении можно рассматривать как ион с одним позитроном в октаэдрическом поле и считать, что в основном состоянии позитрон находится на орбитали  $e_g$ , а при поглощении света он будет переходить на орбиталь  $t_{2g}$ , поглощая энергию, равную  $\Delta_o$ .

Опыт показывает, что спектр поглощения иона  $Cu^{II}$  в водном растворе содержит не одну симметричную полосу, а несколько близко расположенных и взаимно перекрывающихся полос. Внимательный читатель мог заметить, что уже в спектре иона  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  нет простой симметричной полосы поглощения. В каждом таком случае причина усложнения спектра в конечном счете сводится к искажению правильного октаэдра, которое следует из теоремы Яна—Теллера. Эту теорему рассмотрим несколько ниже (стр. 73).

**$d^1-d^9$ -Ионы; диаграммы энергетических уровней.** Для интерпретации спектра комплексов, в которых центральный атом имеет больше одного и меньше девяти электронов, необходимо построить диаграмму энергетических уровней при помощи термов Расселла—Саундерса для  $d^n$ -конфигурации свободного (незакомплексованного) иона. Можно показать, что различные термы Расселла—Саундерса для  $d^n$ -конфигураций в электростатическом поле лигандов рас-

щепляются на два или более ряда уровней с пониженным вырождением так же, как расщепляются рассмотренные выше пять  $d$ -уровней. Тип и число компонент, на которые расщепляется состояние с данным  $L$  в октаэдрическом или тетраэдрическом поле, всегда одно и то же и не зависит от характера конфигурации  $d^n$ , что иллюстрирует табл. 26.2. В этой таблице использованы обозначения состояний иона в кристаллическом поле, предложенные Маллиkenом; они взяты из теории групп, но их можно считать и просто условными символами.

Таблица 26.2

Расщепление термов Расселла—Саундерса  
в октаэдрическом и тетраэдрическом  
электростатических полях

Терм свободного иона	Термы в кристаллическом поле
$S$	$A_1$
$P$	$T_1$
$D$	$E + T_2$
$F$	$A_1 + T_1 + T_2 + T_1$
$G$	$T_1 + T_1 + T_1 + T_1$
$H$	$T_1 + T_1 + T_1$

Посмотря на то что у любого свободного иона в октаэдрическом и в тетраэдрическом поле появляются одинаковые по числу и типу состояния, последовательность расположения энергетических уровней для этих состояний в октаэдре противоположна порядку энергетических уровней в тетраэдре. Аналогичная картина уже была отмечена в случае конфигурации  $d^1$  (см. рис. 26.4).

Описание способов, при помощи которых вычисляют энергию состояний в кристаллическом поле, выходит за рамки данной книги. Используя диаграмму энергетических уровней, химик-неорганик не обязан знать, каким образом она была получена; гораздо важнее выяснить, как правильно ею пользоваться. Поэтому здесь будет подробно рассмотрено несколько диаграмм, чтобы научиться их интерпретировать. В дальнейшем в ходе изучения химических свойств отдельных переходных элементов будут приведены и другие диаграммы. Для удобства в приложении Б дан полный набор диаграмм энергетических уровней. Приведенные в различных главах диаграммы только качественно иллюстрируют относительное расположение энергетических уровней; в приложении же даны полуколичественные диаграммы Танабе и Сугано.

Прежде всего рассмотрим диаграмму энергетических уровней для системы  $d^2$  в октаэдрическом поле (рис. 26.13). По оси ординат от-

ложена энергия (обычно в  $\text{см}^{-1}$ ), а по оси абсцисс — величина расщепления одноэлектронных орбиталей (в единицах энергии расщепления в кристаллическом поле  $\Delta_o$ ). Вдоль левого края диаграммы расположены термы Рассетла — Саундерса для свободного иона. Нетрудно заметить, что каждое из этих состояний расщепляется в

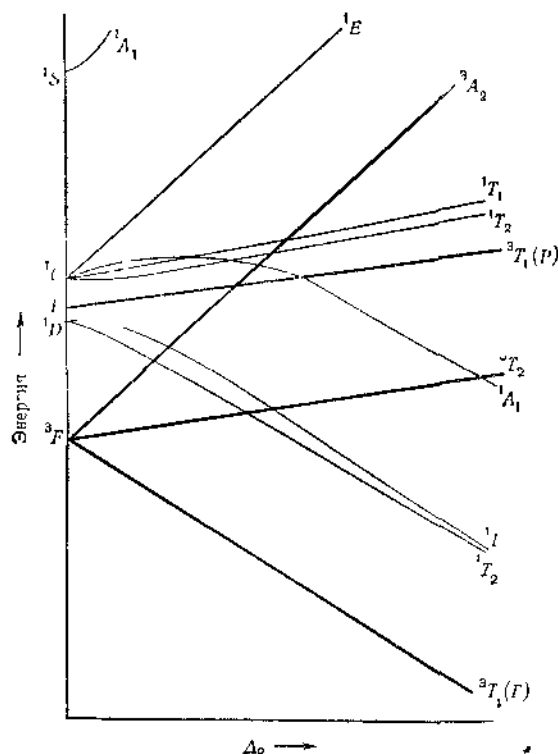


Рис. 26.13. Полная диаграмма энергетических уровней для  $d^2$ -конфигурации в октаэдрическом кристаллическом поле.

Жирными линиями показаны триплетные состояния

кристаллическом поле на компоненты, обозначенные в гл. 26.2. Все диаграммы этого типа имеют три существенные особенности:

1. Линии состояний с одинаковыми символами никогда не пересекаются.
2. В кристаллическом поле все состояния имеют ту же спиновую мультиплетность, что и исходное состояние свободного иона.
3. Энергии состояний, встречающихся на диаграмме только один раз, линейно зависят от силы кристаллического поля; если же есть

два или более состояний с одинаковыми символами, то соответствующие им линии в общем случае являются кривыми. Это происходит потому, что такие состояния взаимодействуют между собой так же, как и с кристаллическим полем.

Интересно отметить, что триплетное состояние является наименьшим по энергии при всех значениях силы поля. Поскольку наклон соответствующей ему прямой примерно такой же, как у других состояний, триплетное состояние всегда остается наименьшим по энергии независимо от силы кристаллического поля. Ранее при помощи простой диаграммы расщепления  $d$ -уровней был получен аналогичный вывод: в октаэдрическом поле два  $d$ -электрона будут обладать параллельными спинами независимо от силы кристаллического поля.

Прежде чем применить диаграмму энергетических уровней для предсказания или интерпретации спектра октаэдрических комплексов ионов  $d^2$ , например иона  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , необходимо познакомиться с квантовомеханическим правилом отбора, которое запрещает электронные переходы между состояниями с различной спиновой мультиплетностью. Это значит, что в нашем случае возможны только три перехода — из основного состояния  ${}^3T_1(F)$  в три возбужденных триплетных состояния  ${}^1A_1$ ,  ${}^1E$  и  ${}^3T_1(P)$ . В принципе, за счет слабого спин-орбитального взаимодействия могут происходить переходы запрещенных по спину, т. е. переходы между уровнями с различной спиновой мультиплетностью, однако интенсивности соответствующих им полос на несколько порядков меньше интенсивности полос для переходов, разрешенных по спину, и такие полосы обычно не наблюдаются. В спектре поглощения иона  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  экспериментально обнаружены три полосы, соответствующие энергии 17 000, 25 000 и 38 000  $\text{см}^{-1}$ . При помощи диаграммы энергетических уровней, построенной аналогично диаграмме рис. 26.13 с учетом точных значений энергии различных состояний для свободного иона  $\text{V}^{3+}$ , можно обнаружить, что при  $\Delta_o = 21\,500 \text{ см}^{-1}$  должно быть три перехода с энергиями 17 300, 25 500 и 38 600  $\text{см}^{-1}$ . Как видно, этот вывод очень хорошо согласуется с экспериментом. Однако подобное совпадение с опытом получается не во всех случаях. Для высокоспиновых комплексов металлов первого ряда переходных элементов в обычных состояниях окисления иногда приходится несколько изменять истинные значения энергии состояний свободного иона. Такая процедура будет описана в разд. 26.11.

Рассмотрим теперь диаграмму энергетических уровней для иона  $d^3$  в октаэдрическом поле (рис. 26.14). В этом случае в основном интересны триплетные состояния, а также низшее по энергии синглетное состояние, возникшее из состояния свободного иона  ${}^1D$ . Последнее нужно лишь для того, чтобы показать, что основное состояние рассматриваемой системы будет всегда триплетным независимо

от силы кристаллического поля. Такой вывод был сделан раньше при рассмотрении распределения восьми электронов на пяти  $d$ -орбиталях.

Из основного состояния  ${}^3F$  в кристаллическом поле возникает три новых триплетных состояния. У ионов  $d^8$  относительные энергии этих состояний убывают в последовательности, обратной той, ко-

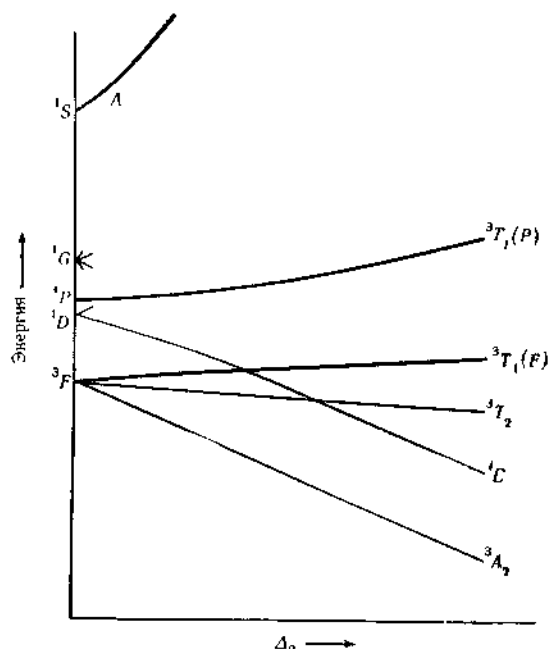


Рис. 26.14. Часть диаграммы энергетических уровней для иона с  $d^8$ -конфигурацией в октаэдрическом поле, на которой приведены триплетные состояния и только нижнее синглетное состояние.

торая наблюдается в случае ионов  $d^2$ . Это обстоятельство нетрудно понять, используя представления о «дырках» в электронной конфигурации  $d^2-d^{10-2}$ , точно так же, как в ранее рассмотренном случае ионов  $d^1-d^{10-1}$ .

Аналогичные диаграммы энергетических уровней можно построить для  $d^n$ -систем и в тетраэдрическом кристаллическом поле. Между этими диаграммами и диаграммами для некоторых систем в октаэдрическом поле существует интересное соотношение. Известно, что порядок расположения расщепленных  $d$ -уровней в тетраэдрическом поле противоположен порядку уровней в октаэдрическом поле.

Такая же связь существует и между диаграммами энергетических уровней  $d^n$ -систем в тетраэдрическом и октаэдрическом поле. Порядок в расположении компонент, на которые расщепляется каждый терм схемы Расселла — Саундерса, меняется на обратный при переходе от тетраэдрического к октаэдрическому полю. Более того, здесь так же, как и в случае одного электрона, величина расщепления в тетраэдре при прочих равных условиях составляет  $4/9$  величины расщепления в октаэдре.

Наконец, следует отметить интересную качественную аналогию между диаграммами различных  $d^n$ -систем, возникающую вследствие обращения порядка расположения уровней при переходе от октаэдрического поля к тетраэдрическому и при замене конфигурации  $d^n$  на конфигурацию  $d^{10-n}$ . При переходе от  $d^n$ -системы в октаэдрическом окружении к  $d^n$ -системе в тетраэдре картина расщепления термов Расселла — Саундерса обращается. Такое же обращение происходит при изменении конфигурации  $d^n$  в октаэдрическом (тетраэдрическом) поле на конфигурацию  $d^{10-n}$  в октаэдрическом (тетраэдрическом) поле. Если при этом учесть, что свободные ионы  $d^n$  и  $d^{10-n}$  имеют одинаковое число одинаковых по типу термов Расселла — Саундерса с одинаковой относительной (но не абсолютной) энергией, то становится ясно, что при одновременном изменении и конфигурации иона ( $d^n$  на  $d^{10-n}$ ), и его окружения (октаэдр на тетраэдр) качественный характер диаграммы энергетических уровней должен остаться тем же. Это наглядно иллюстрируется табл. 26.3.

Таблица 26.3

Порядок расположения энергетических уровней для  $d^n$ -конфигураций в октаэдрическом и тетраэдрическом кристаллических полях

Октаэдр $d^1$ и тетраэдр $d^9$	Обратный <sup>a</sup> октаэдру $d^9$ и тетраэдру $d^1$
Октаэдр $d^2$ и тетраэдр $d^8$	Обратный октаэдру $d^8$ и тетраэдру $d^2$
Октаэдр $d^3$ и тетраэдр $d^7$	Обратный октаэдру $d^7$ и тетраэдру $d^3$
Октаэдр $d^4$ и тетраэдр $d^6$	Обратный октаэдру $d^6$ и тетраэдру $d^4$
Октаэдр $d^5$	Идентичный тетраэдру $d^5$

<sup>a</sup> «Обратный» означает, что порядок расположения уровней для каждого состояния свободного иона меняется на обратный; этот термин не означает, что диаграмма в целом становится обратной.

Из изложенного ясно, что при помощи диаграммы энергетических уровней можно определить величину  $\Delta_0$  или  $\Delta_t$  в комплексе. Такая диаграмма позволяет установить, что у ионов  $d^2$  и  $d^8$  должно быть три разрешенных по спину перехода, а положение соответствующих им полос поглощения определяется единственным параметром

ром\* —  $\Delta_o$  или  $\Delta_t$ . Таким образом, в этих случаях можно проверить справедливость теории кристаллического поля.

Теперь можно сделать некоторые выводы о зависимости величины  $\Delta$  от валентности и атомного номера иона металла, от симметрии координационной оболочки и от природы лигандов. На основании многочисленных данных по октаэдрическим комплексам, содержащим ион металла в высокоспиновом состоянии, можно установить следующее.

1. Величина  $\Delta_o$  в комплексах первого ряда переходных элементов обычно составляет 7500—12 500  $\text{см}^{-1}$  у двухзарядных ионов и 11 000—25 000  $\text{см}^{-1}$  у трехзарядных ионов.

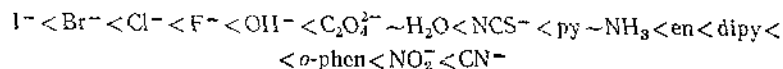
2. При переходе от металлов первого ряда переходных элементов ко второму и от второго к третьему величина  $\Delta_o$  для соответствующих комплексов металлов одной и той же группы в одном и том же состоянии окисления возрастает на 30—35%. Примером могут служить значения  $\Delta_o$  в следующих комплексах [2]:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  23 000  $\text{см}^{-1}$ ;  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  31 000  $\text{см}^{-1}$ ;  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  41 000  $\text{см}^{-1}$ .

3. В соответствии с предсказанием теории в комплексах, не различающихся ничем, кроме геометрии координационного полиэдра, величина  $\Delta_t$  обычно составляет 40—50% величины  $\Delta_o$ .

4. По своему влиянию на величину  $\Delta$  лиганды располагаются в определенной последовательности, называемой спектрохимическим рядом.

## 26.5. Спектрохимический ряд

В результате экспериментального исследования спектров многочисленных комплексов различных металлов с разными лигандами было найдено, что по способности вызывать расщепление  $d$ -уровней лиганды можно расположить в следующем порядке:



Назначение этого ряда состоит в том, чтобы ориентировочно предсказать величину расщепления  $d$ -орбиталей, а следовательно, и относительное положение полосы поглощения для комплексов одного и того же металла, но с разными лигандами независимо от природы иона металла. Трудно ожидать, чтобы столь простое и полезное правило было универсальным. При пользовании им необходимо помнить следующие рекомендации:

\* Это не совсем точно, так как разница в энергии состояний  $^3F$  и  $^3P$  в комплексе и в свободном ионе неодинакова. Ее величина является вторым параметром, который необходимо определять экспериментально. Этот вопрос будет рассмотрен на стр. 88.

1. Спектрохимический ряд основан на данных для ионов металлов в обычных состояниях окисления. Поскольку природа взаимодействия металла с лигандами в необычно высоких или необычно низких состояниях окисления может качественно отличаться от природы взаимодействия металл — лиганд в нормальном состоянии окисления, в таких случаях обычная последовательность в ряду лигандов может нарушаться.

2. Иногда наблюдается аномальная последовательность у соседних или близко расположенных в спектрохимическом ряду лигандов даже в случае ионов металлов в обычных состояниях окисления.

## 26.6. Структурные эффекты, возникающие при расщеплении уровней в кристаллическом поле

До сих пор было рассмотрено влияние электростатического поля лигандов на  $d$ -электроны центрального иона. В поле лигандов  $d$ -электроны стремятся избежать определенные области пространства и предпочитают находиться в других местах, т. е. предпочитают одни орбитали другим. Теперь можно кратко рассмотреть вопрос о том, каким образом несферическое распределение  $d$ -электронов, возникающее в поле лигандов, в свою очередь влияет на координационное окружение центрального иона.

**Ионные радиусы.** Прежде всего выясним, как изменится за счет расщепления  $d$ -орбиталей зависимость ионного радиуса от атомного номера у ионов с одним и тем же зарядом. В качестве примера возьмем октаэдрические радиусы двухзарядных ионов первого ряда переходных элементов. Экспериментальные значения приведены на рис. 26.15. Значения радиусов для  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  отмечены особо, так как из-за эффекта Яна — Теллера, рассматриваемого ниже, правильные октаэдрические комплексы этих ионов не могут существовать и приводимые здесь значения «октаэдрических» радиусов весьма неопределенны. Через точки, соответствующие ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (с конфигурациями соответственно  $t_{2g}^0 e_g^0$ ,  $t_{2g}^5 e_g^2$  и  $t_{2g}^6 e_g^0$ ), можно провести плавную кривую. Во всех трех случаях распределение  $d$ -электронов является сферическим, так как  $d$ -орбитали здесь либо пустые, либо полностью заняты. Вследствие недостаточного взаимного экранирования  $d$ -электронов от ядра с ростом атомного номера ионный радиус уменьшается. Из рисунка видно, что значения радиусов всех остальных ионов лежат ниже кривой, проведенной через точки, отвечающие ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Как будет видно, такое отклонение объясняется несимметричным распределением  $d$ -электронов в указанных ионах.



Ион  $Ti^{2+}$  имеет конфигурацию  $t_{2g}^3$ . Это значит, что отрицательный заряд двух  $d$ -электронов сконцентрирован в области, удаленной от осей связей металл — лиганд. Сравнивая такое распределение  $d$ -электронов со случаем, когда  $d$ -электроны распределены вокруг ядра центрального иона сферически-симметрично, находим, что в ионе  $Ti^{2+}$  два  $d$ -электрона в очень малой степени заслоняют отрицательно заряженные лиганды от положительно заряженного иона металла. За счет этого лигандам удастся приблизиться к центральному иону в большей мере, чем в случае симметричного распределения  $d$ -электронов. Таким образом, радиус иона металла в поле лигандов будет меньше радиуса изоэлектронного ему гипотетического

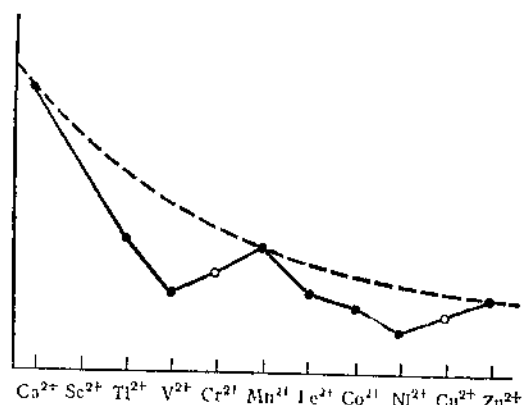


Рис. 26.15. Относительные значения ионных радиусов двухвалентных ионов первого ряда переходных элементов  
теоретическая кривая, которая объясняется в тексте

сферического иона. У иона  $V^{2+}$  указанный эффект выражен в еще большей степени, так как три  $t_{2g}$ -электрона экранируют ион металла значительно слабее трех сферически-симметрично расположенных  $d$ -электронов. Далее следуют ионы  $Cr^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , конфигурация которых (соответственно  $t_{2g}^3 e_g$  и  $t_{2g}^4 e_g$ ) отличается от конфигурации иона  $V^{2+}$  появлением дополнительных электронов на орбитали  $e_g$ . На этих орбиталях электронная плотность повышена в области между центральным ионом и лигандами. Поэтому  $e_g$ -электроны сильнее экранируют ион металла, чем сферически распределенные  $d$ -электроны, и ионный радиус в результате возрастает. Аналогичная картина наблюдается во второй половине данного ряда. Первые три электрона, дополняющие сферическую конфигурацию  $t_{2g}^3 e_g^2$  иона  $Mn^{2+}$ , заполняют орбитали  $t_{2g}$ , способствуя понижению

экранирования иона металла и сильно уменьшая ионный радиус. При переходе от  $Ni^{2+}$  с конфигурацией  $t_{2g}^6 e_g^2$  к ионам  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  происходит заполнение орбиталей  $e_g$ , сопровождающееся повышенным экранированием центрального иона и соответственно некоторым возрастанием ионного радиуса. Аналогичную зависимость следует ожидать в случае трехвалентных ионов и ионов других рядов переходных элементов, а также у всех ионов с тетраэдрической координацией. К сожалению, немногочисленность опытных данных по соответствующим комплексам не позволяет столь же подробно проверить ожидаемые эффекты.

**Эффект Яна — Теллера.** В 1937 г. Ян и Теллер доказали очень важную теорему, которая гласит: «Вырожденное электронное состояние всякой нелинейной молекулярной системы является неустойчивым, вследствие чего такая система подвергается некоторому искажению, понижающему ее симметрию и снимающему вырождение». Несмотря на довольно абстрактную формулировку, эта простая теорема имеет большое практическое значение, так как она позволяет понять структурные особенности целого ряда комплексов переходных металлов. В качестве иллюстрации теоремы Яна — Теллера рассмотрим ион  $Cu^{2+}$ . Предположим, что ион находится в центре правильного октаэдра, составленного из лигандов. В соответствии с приведенными ранее представлениями (см. стр. 61) можно считать, что у этого иона есть одна «дырка» на орбитали  $e_g$  и, следовательно, ион находится в вырожденном состоянии  $E_g$ . В соответствии с теоремой Яна — Теллера в устойчивом равновесном состоянии такой комплекс не может иметь форму правильного октаэдра, а должен быть каким-то образом искажен.

Природу такого искажения нетрудно объяснить физически. Предположим, что одна из двух  $e_g$ -орбиталей, например орбиталь  $(x^2 - y^2)$ , занята парой электронов, а на орбитали  $z^2$  находится один электрон. Это значит, что четыре отрицательных заряда или четыре отрицательных конца диполей в плоскости  $xy$  изолированы от действия электростатического притяжения иона  $Cu^{2+}$  в большей мере, чем два других заряда на оси  $z$ . Естественно, что эти два лиганда подойдут несколько ближе к центральному иону, чем остальные четыре. Наоборот, если на  $z^2$ -орбитали находится пара электронов, а на  $(x^2 - y^2)$ -орбитали — один, то четыре лиганда в плоскости  $xy$  подойдут к центральному иону несколько ближе, чем два лиганда на оси  $z$ . Возможно также, что неспаренный электрон будет находиться на орбитали, представляющей собой линейную комбинацию орбиталей  $(x^2 - y^2)$  и  $z^2$ . В этом случае искажение октаэдра можно представить как некоторую комбинацию двух рассмотренных выше случаев. Указанные простые примеры позволяют понять, какие важные выводы можно сделать на основании теоремы Яна — Теллера. Но при этом необходимо учитывать следующее:

1. Теорема утверждает, что вырожденные системы должны подвергаться искажению, но теорема ничего не говорит ни о геометрическом характере искажения, ни о его величине.

2. Для того чтобы предсказать характер и величину искажения, необходимо провести подробный расчет энергии всего комплекса как функции всех возможных типов и степеней искажения. Равновесной будет конфигурация, которой соответствует наименьшая

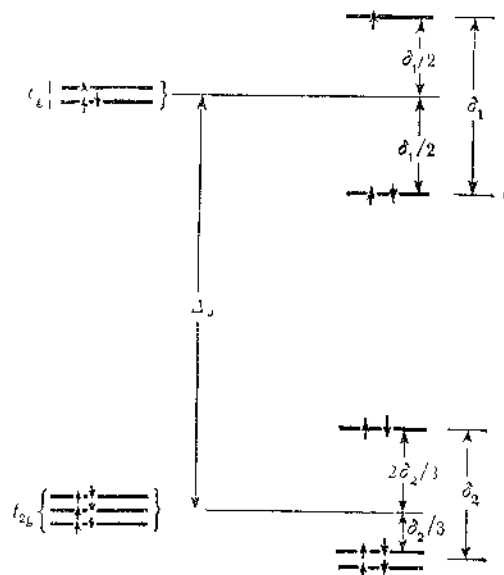


Рис. 26.16. Схематическая диаграмма расщепления, вызванного удлинением октаэдра вдоль одной из осей. Величины расщепления приведены в разном масштабе, в действительности  $\delta_1$  и  $\delta_2$  значительно меньше, чем  $\Delta_0$ .

энергия. Однако такие априорные расчеты исключительно трудоемки, и к ним очень редко прибегают.

3. Можно отметить одно обстоятельство, ограничивающее геометрический характер искажения: если неискаженная конфигурация имеет центр симметрии, то он должен быть и у искаженной равновесной конфигурации.

Для лучшего понимания энергетической стороны вопроса о расщеплении орбиталей (разд. 26.2) попытаемся выяснить, что произойдет с энергией  $d$ -орбиталей при небольшом искажении, например при сжатии октаэдра вдоль оси  $z$ . Результат приведен на рис. 26.16. На этой диаграмме в целях наглядности масштаб энергии не соблюден. Величины обоих расщеплений, вызванных искажением геометрии комплекса, намного меньше, чем  $\Delta_0$ ; кроме того, как бу-

дет показано ниже,  $\delta_2$  намного меньше, чем  $\delta_1$ . Следует также отметить, что каждое расщепление удовлетворяет правилу о сохранении центра тяжести уровней. Энергии обеих  $e_g$ -орбиталей изменяются так, что уровень одной из них повышается на столько же, на сколько понижается уровень другой; при расщеплении  $t_{2g}$ -орбиталей энергия дважды вырожденного уровня уменьшается на половину величины, на которую возрастает энергия однократного уровня. Нетрудно заметить, что в случае иона  $d^0$  энергия  $t_{2g}$ -электронов при этом не изменяется, так как энергия каждого из четырех электронов понижается на  $\delta_2/3$ , а каждого из двух других электронов повышается на  $2\delta_2/3$ . Однако  $e_g$ -электроны при этом стабилизируются, так как энергия одного из них возрастает на величину  $\delta_1/2$ , а у каждого из оставшихся двух электронов энергия понижается на  $\delta_1/2$ , так что окончательный выигрыш электронной энергии равен  $\delta_1/2$ . Эта энергия стабилизации и является причиной искажения геометрии комплекса.

Из рис. 26.16 видно, что для конфигураций  $t_{2g}^3 e_g^2$  и  $t_{2g}^2 e_g^3$  искажение октаэдра вызывает стабилизацию системы. Таким образом, из теоремы Яна — Теллера непосредственно следует, что октаэдрические комплексы ионов с такой конфигурацией должны быть искажены. Однако для конфигураций  $t_{2g}^4$ ,  $t_{2g}^3 e_g^1$  и  $t_{2g}^2 e_g^2$  не должно быть никакого искажения. Кроме того, из предыдущего должно быть ясно, что октаэдрические комплексы высокоспинового иона  $d^4$  с конфигурацией  $t_{2g}^3 e_g^1$  также должны быть искаженными. В качестве примера можно привести следующие реально существующие комплексы:

- $t_{2g}^3 e_g^2$ : высокоспиновые комплексы  $\text{Cr}^{II}$  и  $\text{Mn}^{III}$
- $t_{2g}^3 e_g^2$ : низкоспиновые комплексы  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Ni}^{III}$
- $t_{2g}^3 e_g^2$ : комплексы  $\text{Cu}^{II}$

Для низкоспиновых комплексов  $\text{Co}^{II}$  нет надежных структурных данных. Для остальных четырех типов комплексов имеется достаточное количество данных, свидетельствующих о наличии искажений, причем почти во всех случаях наблюдается увеличение межатомных расстояний вдоль одной из осей октаэдра. Во многих соединениях  $\text{Cu}^{II}$  искажение октаэдра, окружающего ион меди, настолько велико, что такие комплексы можно считать просто квадратными. Хорошо известно, что ион  $\text{Cu}^{II}$  часто образует квадратные комплексы. Примеры соединений с искаженной конфигурацией будут рассмотрены более подробно в разделах, посвященных химии указанных элементов, в гл. 29.

Следует также отметить, что теорема Яна — Теллера применима не только к основным, но и к возбужденным состояниям, хотя в таких случаях картина усложняется. Поскольку возбужденное электронное состояние представляет собой динамическую систему

с очень малым временем жизни, комплекс в таком состоянии может не достигнуть равновесной конфигурации. В качестве примера рассмотрим ионы  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Первый из них в возбужденном состоянии имеет конфигурацию  $e_g$ . Наличие единственного электрона на  $t_{2g}$ -орбитали приводит к расщеплению возбужденного состояния, и полоса поглощения иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , как видно на рис. 26.12, становится широкой и пологой. Основное состояние ионов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  имеет конфигурацию  $t_{2g}^3 e_g^0$ , а возбужденное состояние с тем же числом неспаренных

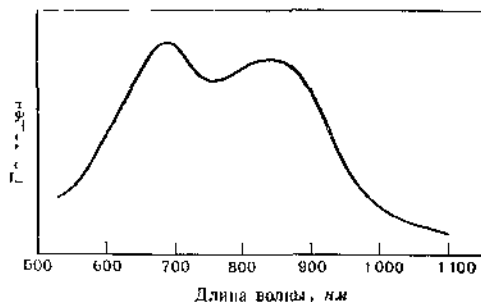


Рис. 26.17. Спектр поглощения иона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  в  $\text{K}_2\text{Na}[\text{CoF}_6]$ , иллюстрирующий расщепление возбужденного состояния с конфигурацией  $t_{2g}^1 e_g^1$  в результате эффекта Яна — Теллера

электронов конфигурацию  $t_{2g}^1 e_g^1$ . Таким образом, к возбужденному состоянию этих ионов можно применить теорему Яна — Теллера, в соответствии с которой такое состояние расщепляется на два компонента. Это заметно сказывается на характере спектра поглощения, приведенного на рис. 26.17 для иона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ .

Искажение вследствие эффекта Яна — Теллера может быть вызвано также наличием на  $t_{2g}$ -орбиталях у иона, координированного по октаэдру, одного, двух, четырех или пяти электронов. Это легко понять, глядя на нижнюю часть диаграммы на рис. 26.16. В случае одного  $t_{2g}$ -электрона удлинение связей вдоль одной оси вызывает стабилизацию на  $\delta_2/3$ . Расщепление  $t_{2g}$ -орбиталей происходит и при сжатии октаэдра по одной из осей, причем расщепленные уровни располагаются в обратном порядке по отношению к случаю осевого растяжения, указанному на рис. 26.16. Энергия стабилизации при этом будет вдвое больше, т. е. равна  $2\delta_2/3$ . Очевидно, то же произойдет и при конфигурации  $t_{2g}^4$ . В случае иона с конфигурацией  $t_{2g}^3$  разумно предположить, что  $d$ -электроны останутся неспаренными, так как величина  $\delta_2$  намного меньше энергии спаривания; вытягивание октаэдра по оси оказывается при этом

выгоднее сжатия, поскольку энергия стабилизации при растяжении равна  $2 \times \delta_2/3 = 2\delta_2/3$ , а при сжатии  $2\delta_2/3 - \delta_2/3 = \delta_2/3$ .

При конфигурации  $t_{2g}^5$  сжатие становится энергетически более выгодным, чем растяжение.

К сожалению, выводы об эффекте Яна — Теллера для частично заполненных  $t_{2g}$ -оболочек мало подтверждены экспериментом. В основном это объясняется тем, что ожидаемые эффекты должны быть значительно слабее эффектов, наблюдаемых для  $e_g$ -орбиталей. Искажение  $\delta_2$  значительно меньше искажения  $\delta_1$  (см. обозначения на рис. 26.16). Поэтому энергия стабилизации, являющаяся движущей силой процесса искажения, в этом случае слишком мала, чтобы вызвать заметное искажение геометрии комплекса. С позиций ТКП соотношение  $\delta_2 \ll \delta_1$  легко объяснить. Поскольку  $e_g$ -орбитали направлены непосредственно к лигандам, присутствие электрона на одной из орбиталей (в отсутствие электрона на другой  $e_g$ -орбитали) может вызвать значительное изменение расстояний металл — лиганд. При неравномерном заполнении  $t_{2g}$ -орбиталей, электронная плотность которых сконцентрирована в стороне от линии связи, расстояния металл — лиганд, естественно, будут изменяться значительно меньше (см. также обсуждение вопроса о поправках в начале этого раздела).

Как бы то ни было изданный эффект Яна — Теллера можно объяснить, почему  $\delta_2 < \delta_1$ . Для  $\sigma$ -связей металл — лиганд  $e_g$ -орбитали являются разрыхляющими, поэтому заполнение этих орбиталей электронами сильно влияет на прочность связи металл — лиганд. С другой стороны,  $t_{2g}$ -орбитали для  $\sigma$ -связей металл — лиганд являются несвязывающими; по отношению к  $\pi$ -связям они могут оказаться либо связывающими, либо разрыхляющими. Однако, поскольку  $\sigma$ -связи обычно играют значительно более важную роль, чем  $\pi$ -связи, заполнение уровня  $t_{2g}$  мало влияет на прочность связи металл — лиганд.

## 26.7. Термодинамические следствия эффекта расщепления уровней в кристаллическом поле

В разд. 26.2 было показано, что в октаэдрическом поле  $d$ -орбитали иона расщепляются так, что три из них стабилизируются (на  $2\Delta_o/5$ ), а две другие дестабилизируются (на  $3\Delta_o/5$ ) по сравнению с несращепленным пятикратно вырожденным уровнем. Так, в ионе  $d^2$  энергия каждого из двух  $d$ -электронов понижается на  $2\Delta_o/5$ , так что ион стабилизируется в октаэдрическом поле на  $4\Delta_o/5$ . Учитывая (разд. 26.4), что значения  $\Delta_o$  для двух- и трехзарядных ионов первого ряда переходных элементов составляют соответственно  $\sim 10\,000$  и  $\sim 20\,000$   $\text{см}^{-1}$ , находим, что энергия «экстрастабилиза-

ции» («экстра» в том смысле, что это стабилизации могло и не быть, если бы  $d$ -оболочки были симметричны, подобно другим электронным оболочкам) для двух и трехзарядных ионов с конфигурацией  $d^2$  составляет соответственно  $\sim 25$  и  $\sim 50$  ккал/моль. Как видно, энергия стабилизации в поле лигандов (ЭСПЛ) — величина того же порядка, что и энергии обычных химических реакций. Поэтому эффект расщепления орбиталей должен оказывать заметное влияние на термодинамические свойства соединений переходных металлов.

Прежде всего рассмотрим высокоспиновые комплексы. Каждый  $t_{2g}$ -электрон повышает устойчивость (т. е. понижает энергию) комплекса на  $2\Delta_o/5$ , каждый  $e_g$ -электрон уменьшает стабилизацию его на  $3\Delta_o/5$ . Таким образом, стабилизация системы с конфигурацией  $t_{2g}^x e_g^y$  равна  $(2x/5 - 3y/5)\Delta_o$ . Значения ЭСПЛ для всех ионов от  $d^0$  до  $d^{10}$ , вычисленные по этой формуле\* и выраженные в единицах  $\Delta_o$ , приведены в табл. 26.4. Поскольку величину  $\Delta_o$  для любого комплекса нетрудно определить из спектра поглощения, энергию стабилизации в поле лигандов вычисляют, не прибегая к термодинамическим измерениям. Таким образом, можно оценить вклад этого фактора в термодинамические свойства комплекса.

Таблица 26.4

Энергия стабилизации в поле лигандов (ЭСПЛ) для высокоспиновых ионов в октаэдрическом и тетраэдрическом полях

Число $d$ электронов	Энергия стабилизации		Разность октаэдрическое — тетраэдрическое $\delta$
	октаэдрическое поле	тетраэдрическое поле	
1, 6	$2\Delta_o/5$	$3\Delta_t/5$	$\Delta_o/10$
2, 7 <sup>a</sup>	$4\Delta_o/5$	$6\Delta_t/5$	$2\Delta_o/10$
3, 8	$6\Delta_o/5$	$4\Delta_t/5$	$8\Delta_o/10$
4, 9	$3\Delta_o/5$	$2\Delta_t/5$	$4\Delta_o/10$
0, 5, 10	0	0	0

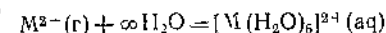
<sup>a</sup> Для ионов  $d^2$  и  $d^7$  значение, полученное таким способом и приведенное выше, не вполне надежно из-за возможности взаимодействия конфигураций.

<sup>b</sup> В предположении, что  $\Delta_o = 2\Delta_t$ .

**Энергия гидратации, энергия образования комплекса и энергия решетки.** Прежде всего проанализируем теплоты гидратации двух-

\* Несколько более сложным путем значения ЭСПЛ можно определить при помощи метода МО. Таким образом, понятие о стабилизации в поле лигандов имеет смысл не только в рамках теории кристаллического поля, но и в любой теории, учитывающей расщепление  $d$ -уровней [см. Cotton F. A., J. Chem. Educ., 41, 466 (1964)].

зарядных ионов первого ряда переходных элементов, т. е. энергии реакции



Эти энергии можно определить при помощи термодинамических циклов. Найденные значения энергий приведены на рис. 26.18

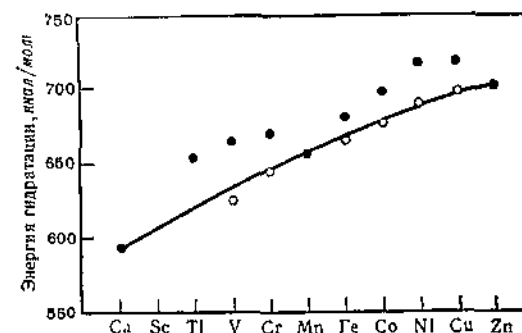


Рис. 26.18 Энергия гидратации некоторых двухвалентных ионов. ● экспериментальные значения энергии гидратации, ○ значения энергии, исправленные на ЭСПЛ.

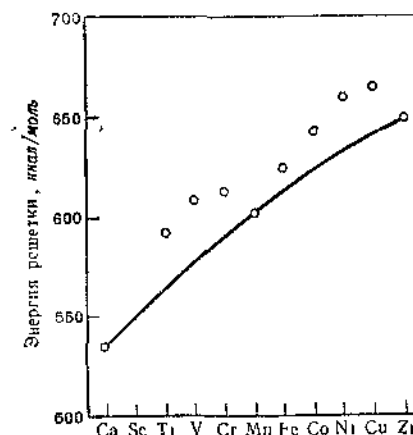


Рис. 26.19. Энергия решетки дихлоридов элементов от Ca до Zn

(они обозначены черными точками). Нетрудно заметить, что монотонная кривая (почти прямая) проходит через точки, соответствующие ионам  $Ca^{2+}$  ( $d^0$ ),  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) и  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ), т. е. ионам, для которых ЭСПЛ равна нулю. Остальные значения лежат выше этой кривой. Если из истинных значений энергии гидратации вычесть ЭСПЛ, то

полученные значения (они обозначены кружками) попадают на указанную кривую. Означим, что при помощи данных рис. 26.18 можно определить ЭСПЛ и вычислить величину  $\Delta_o$ . Совпадение значений  $\Delta_o$ , установленных термодинамическим путем, со значениями, полученными из спектров поглощения, подтверждает справедливость представления о расщеплении  $d$ -орбиталей.

На рис. 26.19 и 26.20 приведены еще два примера термодинамических эффектов, вызванных расщеплением  $d$ -орбиталей. На первом из них даны значения энергии решетки дихлоридов переходных металлов от кальция до цинка как функция атомного номера металла. Здесь кривая имеет два максимума и с минимумом у иона  $Mn^{2+}$ .

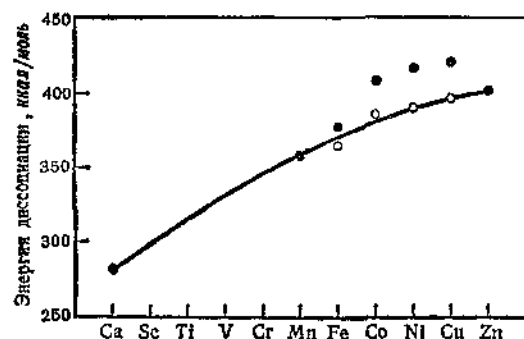
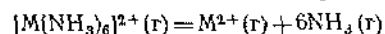


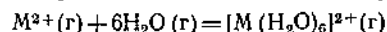
Рис. 26.20 Энергия диссоциации гексамминов некоторых двухвалентных ионов. ● — полная энергия; ○ — полная энергия за вычетом энергии стабилизации в поле лигандов, установленной на основании значений  $\Delta_o$ , вычисленных из спектроскопических данных.

Как и в предыдущем случае, энергии всех ионов, стабилизируемых в кристаллическом поле, лежат выше кривой, проведенной через значения энергии ионов с нулевой ЭСПЛ. Аналогичной зависимости подчиняются энергии решетки других галогенидов и халькогенидов двух- и трехзарядных ионов металлов.

На рис. 26.20 приведены значения энергии диссоциации гексамминов некоторых двухзарядных ионов в газовой фазе, вычисленные по термодинамическим циклам. Реакция протекает по уравнению



и ее тепловой эффект равен шестикратной энергии связи  $M-NH_3$ . Рассмотренный выше пример с теплотами гидратации был несколько сложнее, так как в тепловой эффект гидратации, помимо теплового эффекта аналогичной реакции с шестью молекулами воды

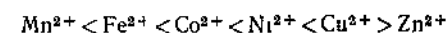


входит и теплота гидратации гексакво-иона за вычетом теплоты испарения шести молекул воды. Несмотря на малочисленность работ,

по диссоциации гексамминов, имеющиеся данные следуют той же зависимости, которая наблюдается для теплот гидратации и для энергии кристаллических решеток. Как видно из рис. 26.20, отклонения опытных значений от исправленной сглаженной кривой в пределах ошибки опыта совпадают с величиной ЭСПЛ, установленной спектроскопически.

Следует отметить, что исправленные кривые на всех трех рис. 26.18—26.20 (проведенные через точки для  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ), на которых лежат исправленные значения энергии для остальных ионов, поднимаются вверх по мере возрастания атомного номера элемента. Это можно было ожидать, так как известно, что исправленная кривая радиусов (реальных или гипотетических) сферических ионов идет вниз от  $Ca^{2+}$  к  $Zn^{2+}$  (рис. 26.15). Постепенное уменьшение ионных радиусов естественно должно сопровождаться постепенным возрастанием энергии электростатического притяжения между катионом и анионами или диполями лигандов. Следует отметить одно важное обстоятельство: судя по значениям энергии, отложенной по оси ординат рис. 26.20, стабилизация в поле лигандов в значительной мере определяет различия в энергии ионов данного ряда. Однако сама по себе энергия стабилизации составляет лишь небольшую часть, порядка 5–10% от полной электронной энергии системы, состоящей из поля металла и лигандов. Иначе говоря, хотя во многих случаях ЭСПЛ имеет очень большое значение, ее величина не вносит большого вклада в энергию связи в комплексе.

**Константы образования комплексов.** Константы образования аналогичных комплексов двухзарядных ионов от Mn до Zn с лигандами, в которых донором электронов является атом азота, как правило, изменяются в такой последовательности:



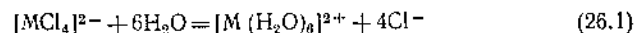
Сравнительно редко встречающиеся отклонения от этой последовательности, которую иногда называют рядом Ирвинга — Вильямса, почти всегда удается объяснить спариванием электронов в сильном кристаллическом поле. Естественно, что спаривание электронов оказывает влияние на энергию системы электронов. Указанный выше порядок изменения констант устойчивости находит объяснение в рамках представлений о стабилизации в поле лигандов. Прежде всего необходимо отметить, что величина константы устойчивости пропорциональна антилогарифму значения стандартной свободной энергии реакции, так что указанному порядку должны следовать также значения  $-\Delta F^0$  реакций образования комплексов. Как известно, стандартная свободная энергия связана с энтальпией следующим соотношением:

$$-\Delta F^0 = -\Delta H^0 + T\Delta S^0$$

Разумно принять, что энтропия образования одноступенчатых комплексов для ионов одного и того же ряда практически постоянна. На этом основании можно сделать вывод о том, что указанной выше последовательности изменения констант устойчивости подчиняются также и значения  $-\Delta H^\circ$  реакции образования. Действительно, результаты выполненных в некоторых случаях прямых измерений теплот реакции свидетельствуют о справедливости этого вывода.

Необходимо учесть, что при образовании комплекса в водном растворе происходит замещение молекул воды лигандами. Если ион металла способен стабилизироваться в кристаллическом поле, как, например, ион  $\text{Fe}^{2+}$ , то в комплексе стабилизация будет выражена сильнее, чем в аква-ионе, так как азотсодержащие лиганды в спектроскопическом ряду стоят дальше, чем  $\text{H}_2\text{O}$  (см. стр. 70). Однако такой ион как  $\text{Mn}^{2+}$  не стабилизирован ни в аква-, ни в любом другом комплексе, так что в этом случае образование комплекса не сопровождается дополнительной стабилизацией. Таким образом, выигрыш в энергии при образовании комплекса с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  окажется больше, чем при образовании комплекса с ионом  $\text{Mn}^{2+}$ , чем и объясняется повышенное сродство иона железа к лигандам. Аналогичным образом можно проанализировать данные для любой пары ионов. Ион с большим значением ЭСПЛ в большей степени стабилизируется и в поле лигандов, и в поле молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , вследствие чего он приобретает повышенную устойчивость при замещении молекул воды молекулой лиганда. Таким образом, положение иона в ряду устойчивости его комплексов соответствует величине энергии стабилизации этого иона в кристаллическом поле. Исключение составляют ионы ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ). Существует несколько причин, объясняющих это исключение, однако этот вопрос нуждается в дополнительном изучении.

**Сопоставление октаэдрической и тетраэдрической координации.** В этом разделе будет рассмотрено явление, структурное по природе, но непосредственно связанное с ЭСПЛ, а именно соотношение между устойчивостью октаэдрических и тетраэдрических комплексов разных металлов. Следует учесть, что энтальпия превращения тетраэдрического комплекса в октаэдрический комплекс того же металла, например по уравнению



в очень малой степени зависит от разности ЭСПЛ для октаэдрической и тетраэдрической координации. Гораздо больший вклад в величину  $\Delta H^\circ$  такой реакции вносят энергия связей металл — лиганд, энергия поляризации лигандов, энергия гидратации и другие факторы. Поэтому вычисление величины  $\Delta H^\circ$  для иона металла  $\text{M}$  теоретическим путем представляет собой чрезвычайно трудную и, вероятно, неразрешимую задачу. Однако, если сопоставить реакции

этого типа (это могут быть реакции, действительно осуществимые, либо это будут гипотетические стадии термодинамического цикла) для ряда ионов переходных металлов с равномерно возрастающим атомным номером, например для ряда  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , то разумно предположить, что, за исключением ЭСПЛ, все факторы, влияющие на величину  $\Delta H^\circ$ , будут изменяться в этом ряду равномерно. В этом случае величина ЭСПЛ будет иметь решающее значение в определении нерегулярных изменений константы устойчивости при переходе от одного металла к другому, несмотря на ее малый

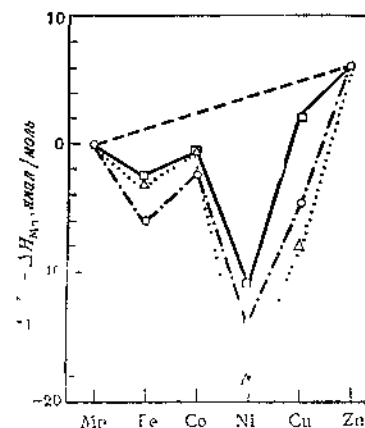


Рис. 26.21. Энтальпийные реакции (26.1), выраженная в виде разности между  $\Delta H^\circ$  для атома металла и  $\Delta H^\circ$  для соединений  $\text{Mn}^{2+}$ . Во всех случаях величины  $\Delta H^\circ$  нанесены вместе со значениями, полученными интерполяцией между  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (прямая линия между точками, соответствующими этим двум ионам).

Точка — «экспериментальные» значения, рассчитанные разными способами из термодинамических данных,  $\Delta$  значения, вычисленные из поправок на ЭСПЛ [Blaque A. B., Cotton F. A., Inorg. Chem., 3, 9 (1964)].

вклад в  $\Delta H^\circ$  в каждом отдельном случае. Известно два примера, в которых экспериментальные данные подтверждают ожидаемый эффект.

Энтальпию упомянутой выше гипотетической реакции в газовой фазе (26.1) можно вычислить при помощи термодинамических данных для ряда металлов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . В то же время из спектров ионов типа  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  можно определить значения  $\Delta_o$  и  $\Delta_t$  и найти разницу в энергии стабилизации в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. На рис. 26.21 сопоставлены оба ряда величин. Очевидно, ожидаемая зависимость качественно выполняется, несмотря на некоторые количественные расхождения. Эти расхождения можно объяснить неточностью в определении значений  $\Delta H^\circ$ , так как энтальпию реакции вычисляли по зна-

чениям тепловых эффектов нескольких процессов, исследованных в разных работах. Качественное соответствие между значениями  $\Delta H$  и разностью ЭСПЛ подтверждает предположение о том, что энергия стабилизации является главным фактором, определяющим различия в устойчивости комплексов данного ряда. С этой точки зрения понятно, почему тетраэдрические комплексы  $\text{Co}^{II}$  сравнительно устойчивы, а соответствующие соединения  $\text{Ni}^{II}$  малоустойчивы.

Важность значения ЭСПЛ для стереохимии комплексов можно также проиллюстрировать на примере структуры смешанных оксидов типа нормальной и обратной шпинели.

Эти структуры описаны на стр. 69, ч. I, но причины существования обратных шпинелей там не указаны. Оказывается, причину обращения шпинелей во всех случаях удается объяснить на основе значения ЭСПЛ. Так,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  построен в виде обратной шпинели, т. е. ионы  $\text{Ni}^{2+}$  находятся в октаэдрических пустотах, а половина ионов алюминия занимает тетраэдрические пустоты. Этого нельзя объяснить исходя только из того, что энергия стабилизации иона  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдре намного больше, чем в тетраэдре, так как в кристалле существуют еще и другие энергетические факторы, которые препятствуют тому, чтобы ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  поменялись местами. Однако можно сказать, что если инверсия все же может произойти, то для иона  $\text{Ni}^{2+}$  она наиболее вероятна, и в этом случае  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  будет построен в виде обратной шпинели. В случае другого иона, например  $\text{Fe}^{2+}$ , разница в значениях ЭСПЛ также свидетельствует о повышенной устойчивости иона  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрическом поле, однако  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  — нормальная шпинель. Из табл. 26.4 ясно, что для этого иона разница в значениях ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического полей примерно на порядок меньше, чем для иона  $\text{Ni}^{2+}$ .

Рассмотрим еще один пример, показывающий, какое значение имеет величина ЭСПЛ при выборе места для иона в элементарной ячейке оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , первый из которых обладает инвертированной структурой. За исключением энергии стабилизации в кристаллическом поле, все энергетические факторы, существенные для инверсии, во всех трех соединениях должны быть одинаковыми. В случае  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  значения ЭСПЛ благоприятствуют инверсии, в остальных оксидах это не так. При переходе иона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) из октаэдра в тетраэдр величина ЭСПЛ не изменяется, а переход высокоспинового иона  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ) из тетраэдра в октаэдр сопровождается заметным выигрышем в энергии стабилизации. При изменении координации иона  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ) в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  величина ЭСПЛ для него остается неизменной, но переход иона  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) из октаэдра в тетраэдр понижает энергию стабилизации, вследствие чего в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  не происходит инверсии. В случае  $\text{Co}_3\text{O}_4$  переход ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ок-

таэдрические пустоты сопровождается незначительным увеличением ЭСПЛ, тогда как при переходе низкоспинового иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) из октаэдрических пустот в тетраэдрические, где он, по видимому, должен стать высокоспиновым, величина ЭСПЛ должна очень сильно уменьшиться. Поэтому инверсия здесь затруднена в еще большей степени, чем в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

## 26.8. Другие эффекты, обусловленные расщеплением уровней

Можно привести еще несколько примеров эффектов, обусловленных расщеплением орбиталей и состоянии свободных ионов. Однако недостаток места и сложность этих вопросов не позволяют останавливаться на них подробно. Поэтому они будут лишь кратко упомянуты.

**Механизм реакций комплексных соединений.** В гл. 5 говорилось о том, что интервал скоростей обмена лигандами в различных комплексных соединениях необычайно широк. Для переходных металлов можно найти удовлетворительное соотношение, связывающее скорость реакции с размером и зарядом катиона. Однако у комплексов переходных металлов скорости реакции зависят не только от размера и заряда соответствующих ионов. В настоящее время не существует количественной теории, способной объяснить столь большие различия в скорости реакций различных комплексов. Несомненно, что такая теория должна учитывать целый ряд факторов. Однако некоторые результаты приближенных расчетов позволяют полагать, что различия в энергиях активации у разных комплексов во многом, если не в основном, определяются разницей в энергии стабилизации ионов в кристаллическом поле. Не исключено, что величина ЭСПЛ является в этом отношении решающим фактором. Так, для комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) характерны быстрые реакции, тогда как аналогичные комплексы  $\text{Cr}^{3+}$  ( $t_{2g}^3$ ) и  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^6$ ) реагируют медленно. Размеры и число лигандов в координационной сфере иона  $\text{Fe}^{3+}$  не оказывают никакого влияния на величину ЭСПЛ, поскольку для высокоспинового иона с конфигурацией  $d^5$  она всегда равна нулю. У ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , координированных по октаэдру, энергия стабилизации очень велика, тогда как у всех возможных переходных состояний в реакциях этих комплексов энергия стабилизации мала и, по данным ориентировочных расчетов, составляет лишь небольшую часть от ЭСПЛ исходных ионов. Аналогичная ситуация возникает при сравнении иона  $\text{Ni}^{2+}$  с другими двухзарядными ионами первого ряда переходных элементов. Действительно, комплексы двухвалентного никеля реагируют значительно медленнее комплексов остальных двухзарядных ионов этого ряда.

**Оптическая активность.** Феноменологическое описание оптической активности было приведено ранее (стр. 33). Естественно, что всякая попытка строго объяснить изменения в величине угла вращения и кругового дихроизма для разных полос поглощения данного комплекса начинается с точно такого же анализа расщепления уровней или состояний свободных ионов, какой проводится при интерпретации спектров поглощения. Однако изучение оптической активности на этом уровне потребовало бы разбора довольно сложных вопросов, касающихся физики атома и выходящих за рамки данной книги. Поэтому этот вопрос не будет здесь подробно рассмотрен, тем более что в этой области до сих пор не удалось получить строгих количественных результатов. Укажем лишь на один важный вывод. Было показано, что большие значения угла вращения плоскости поляризации могут наблюдаться только для тех электронных переходов, которые разрешены как магнитные дипольные переходы. Приведенные выше диаграммы энергетических уровней позволяют качественно определить, какие переходы могут сопровождаться большими значениями угла вращения.

#### СВИДЕТЕЛЬСТВА В ПОЛЬЗУ КОВАЛЕПТНОГО ХАРАКТЕРА СВЯЗЕЙ И МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (МТКП)

##### 26.9. Экспериментальные доказательства перекрывания орбиталей металла и лигандов

**Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).** Спектры электронного парамагнитного резонанса позволяют получить, пожалуй, самые непосредственные доказательства перекрывания орбиталей металла и лигандов. Природа электронного парамагнитного резонанса кратко описана в предыдущей главе (см. стр. 29). При изучении спектров ЭПР было обнаружено, что во многих случаях вместо единственного сигнала, который должна была дать группа  $d$ -электронов, локализованных на атоме металла, наблюдается сложная совокупность многих линий, приведенная на рис. 26.22 для ставшего уже классическим случая иона  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ . Такую совокупность линий, называемую сверхтонкой структурой, удается удачно объяснить, предположив, что некоторые орбитали иридия и некоторые орбитали координированных с ним ионов хлора перекрываются так, что единственный неспаренный электрон иридия не локализуется на этом ионе, а делокализуется приблизительно по 5% на каждый ион хлора. Сверхтонкая структура спектра ЭПР обусловлена магнитным моментом ядер ионов хлора, а величина сверхтонкого расщепления пропорциональна степени делокализа-

ции неспаренного электрона на орбитали ионов хлора. Таким образом, в данном случае неспаренный электрон лишь на 70% является  $4d$ -электроном иридия, а не принадлежит ему на все 100%, как это предполагается в чисто электростатической теории кристаллического поля. Другим аналогичным примером может служить ион  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Если CN-группы этого иона обогатить изотопом углерода  $^{13}\text{C}$ , у которого спин ядра не равен нулю (у  $^{12}\text{C}$  спин ядра равен нулю), то в спектре ЭПР появится явная сверхтонкая структура, свидетельствующая о том, что неспаренный электрон в заметной

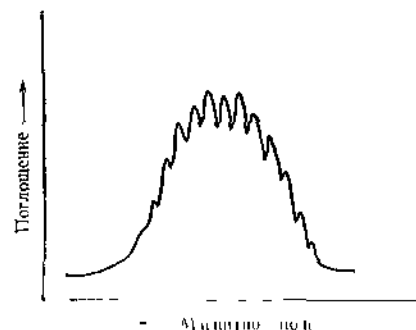


Рис. 26.22. ЭПР-спектр иона  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  в магнитном поле, направленном вдоль одной из осей Cl-Ir-Cl комплексного иона в монокристалле соли  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , содержащем  $\sim 0,5\%$   $\text{Ir}^{IV}$ , изоморфно замещающего  $\text{Pt}^{IV}$ .

мере делокализован на атомах углерода ионов  $\text{CN}^-$ . В настоящее время известно очень много примеров такого рода.

**Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР).** Выводы, полученные при помощи спектров ЭПР, хорошо согласуются с фактами, которые наблюдались при изучении спектров ядерного магнитного резонанса комплексных соединений. Было обнаружено, что если у центрального атома имеется неспаренный электрон, то это существенно влияет на характер спектра ЯМР лигандов. Это влияние можно объяснить лишь тем, что спиновая плотность неспаренного электрона частично перемещается с орбиталей металла на орбитали атомов лиганда. Так, резонансная частота протонов ( $\text{H}_\alpha$ ) кольца в трис(ацетилацетонато)ванадии(III) (рис. 26.23) значительно сдвинута по сравнению с аналогичным диамагнитным комплексом, например с алюминиевым аналогом. Чтобы объяснить величину этого сдвига, необходимо предположить, что спиновая плотность неспаренного электрона, локализованная на  $t_{2g}$ -орбиталях металла, если пользоваться формальными представлениями ТКП, в действительности заметно перемещается на  $\pi$ -электронную систему лигандов, а следовательно, и на  $1s$ -орбитали атомов водорода. Пожалуй, наи-



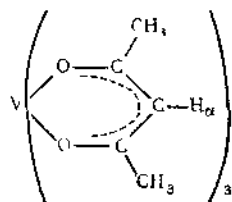


Рис. 26.23. Молекула трис(ацетилацетонато)ванадия(III), показан атом водорода в кольце  $H_\alpha$ , который испытывает влияние неспаренных электронов иона VIII, что особенно сказывается на положении резонансной частоты в спектре ЯМР.

более подробное и широкое исследование этого вопроса было выполнено в случае комплексов  $Ni^{II}$  с аминотропонидами (см. стр. 308). Даже в октаэдрических ионах  $MF_6^{2-}$ , где связь металл — лиганд должна быть более электростатической, чем где бы то ни было, спектры ЯМР (для ядер фтора) показали, что спиновая плотность  $d$ -электронов металла делокализована на ионах фтора на 2—5%.

**Интенсивность  $d-d$ -переходов в электронных спектрах.** Еще одно указание на то, что орбитали металла и лигандов взаимно перекрываются и  $d$ -орбитали центрального иона не являются чистыми орбиталями металла, следует из анализа интенсивности полос поглощения, обусловленных  $d-d$ -переходами. Если бы предположения теории кристаллического поля были справедливы, то причиной, объясняющей заметную интенсивность соответствующих им полос поглощения, могло быть только взаимодействие вольтовых функций  $d$ -орбиталей с колебательными функциями молекулярных функций комплексного иона и смещение  $d$ -орбиталей с другими орбиталями иона металла (в комплексах, не имеющих центра симметрии, например в тетраэдрических). Однако бывают случаи, когда указанные причины нельзя объяснить наблюдаемую интенсивность полосы поглощения. Остается предположить, что существует еще один механизм, приводящий к появлению запрещенных переходов, — это смещение  $d$ -орбиталей металла с различными атомными орбиталями лигандов.

**Нефелoaуксетический эффект.** На стр. 70 было отмечено, что если при расчете диаграммы энергетических уровней  $d^2-d^8$ -ионов в комплексах принять те же разности энергии термов Расселла — Саундерса, как у свободных газообразных ионов (т. е. если предположить, что единственным переменным параметром является  $\Delta$ ), то при этом не удается достигнуть точного совпадения с опытными данными. В некоторых случаях такие расхождения особенно заметны. Гораздо лучшего совпадения с опытом можно достигнуть в том случае, если отказаться от указанного предположения и считать, что у иона в комплексе разность в энергиях термов Расселла — Саундерса меньше, чем у свободного иона. Различия в энергиях

этих термов обусловлено взаимным отталкиванием  $d$ -электронов в конфигурации  $d^n$ . Уменьшение этой разности при переходе от свободного иона к комплексу можно объяснить тем, что в комплексе облако  $d$ -электронов расширяется, благодаря чему возрастает среднее расстояние между  $d$ -электронами и уменьшается их взаимное отталкивание. В настоящее время принято, что такое расширение облака  $d$ -электронов, по крайней мере частично, вызвано перекрытием  $d$ -орбиталей с атомными орбиталями лигандов, которое позволяет  $d$ -электронам до некоторой степени отдалиться от иона металла. Указанное воздействие лигандов на облако  $d$ -электронов было названо нефелoaуксетическим эффектом (от греческих слов, означающих «расширение облака»). Обнаружено, что у наиболее распространенных лигандов способность вызывать этот эффект почти не зависит от иона металла и изменяется в последовательности, аналогичной спектрохимическому ряду  $F^- < H_2O < NH_3 < \text{оксалат} \sim \text{этилендиамин} < NCS^- < Cl^- \sim CN^- < Br^- < I^-$ .

**Антиферромагнитное взаимодействие.** Еще одно свидетельство в пользу перекрывания  $d$ -орбиталей иона металла с орбиталями лигандов в соединениях, обычно описываемых как «ионные», следует из подробного анализа антиферромагнетизма, наблюдаемого, например, в оксидах  $MnO$ ,  $FeO$  ( $\alpha O$ ) и  $NiO$ . Как уже отмечалось (стр. 27), антиферромагнитные свойства при высоких температурах подчиняются закону Кюри и не Кюри — Вьенса, но ниже определенной температуры (точки Нэеля) их магнитная восприимчивость не возрастает, а уменьшается при понижении температуры. При помощи дифракции нейтронов было убедительно доказано, что этот эффект не может быть вызван спариванием электронов внутри каждого иона. Он объясняется способностью ионов упорядочивать свои магнитные моменты так, что у одной половины ионов моменты направлены противоположно моментам другой половины ионов. В случае оксидов между каждой парой ближайших ионов металла находится ион кислорода, и такое антипараллельное упорядочение нельзя объяснить прямым воздействием одного магнитного диполя на другой; они слишком удалены друг от друга, чтобы вызвать столь значительный магнитный эффект. Поэтому полагают, что в этом взаимодействии принимают участие ионы кислорода. Рассмотрим цепь типа  $M^{2+} - O^{2-} - M^{2+}$ , в которой у каждого иона металла имеется один неспаренный электрон. У иона кислорода есть пары электронов на  $p$ -орбиталях. Если  $d$ -орбиталь иона металла, на которой находится неспаренный электрон, перекрывается с  $p$ -орбиталью иона кислорода, то его электрон может частично занимать  $d$ -орбиталь. Однако при этом спин этого электрона по правилу Паули должен стать антипараллельным спину  $d$ -электрона. Тогда спин второго  $p$ -электрона будет параллельным спину  $d$ -электрона первого иона металла. Если этот  $p$ -электрон таким же образом частично

попадает на  $d$ -орбиталь второго иона металла, у которого есть свой неспаренный  $d$ -электрон, то спин этого  $d$ -электрона должен стать противоположным спину второго  $\pi$ -электрона и, следовательно, противоположным спину  $d$ -электрона первого иона металла. Чтобы ион кислорода мог принимать участие в спаривании электронов ионов металла, достаточно, чтобы его  $\pi$ -орбитали хотя бы в некоторой степени (возможно, и в очень малой) перекрывались с  $d$ -орбиталями ионов металла. В результате этого перекрывания произойдет переход от системы, в которой спины неспаренных  $d$ -электронов ориентированы произвольно, к системе с антипараллельными спинами. Если энергия такого состояния при низких температурах немого ниже энергии первого состояния, то с понижением температуры решетка окиси металла будет стремиться перейти в состояние с антипараллельными спинами, и будет наблюдаться антиферромагнетизм. Таково несколько упрощенное общепринятое объяснение антиферромагнитных свойств обычных «ионных» солей, окисей и халькогенидов. Отсюда со всей очевидностью следует, что указанные соединения не являются в действительности чисто ионными и что даже в таких структурах важное значение имеет перекрывание  $d$ -орбиталей ионов металла с орбиталями анионов.

#### 26.10. Теоретические недостатки ионной модели

Как уже отмечалось, модель ТКП не может иметь серьезной физической ценности, поскольку в ней совершенно не учитывается истинное состояние лигандов даже в случае чисто электростатического взаимодействия металл — лиганд. Естественно, возникает вопрос, к чему приведет учет истинных размеров лигандов. Будем считать, что лиганд представляет собой сферу из отрицательных зарядов, в центр которой локализован положительный заряд, а взаимодействие такого лиганда с  $d$ -электронами иона металла остается чисто электростатическим. На рис. 26.24 схематически показано пространственное распределение  $d$ -орбиталей иона металла и заряженных сфер и ядер лигандов в комплексе. Такая задача была решена количественно [31]. В упрощенном виде полученные результаты можно качественно сформулировать следующим образом.

Электрон, занимающий орбиталь, ветви которой направлены непосредственно к лиганду ( $A$  или  $A'$  на рис. 26.24), испытывает довольно сильное влияние положительно заряженного ядра (в случае более тяжелых атомов — положительно заряженного остова из ядра и внутренних электронов), что в заметной мере компенсирует его отталкивание от диффузного электронного облака лиганда, в которое проникает эта  $d$ -орбиталь. С другой стороны, электрон на орбитали, ветви которой ( $B$  или  $B'$ ) проходят между лигандами,

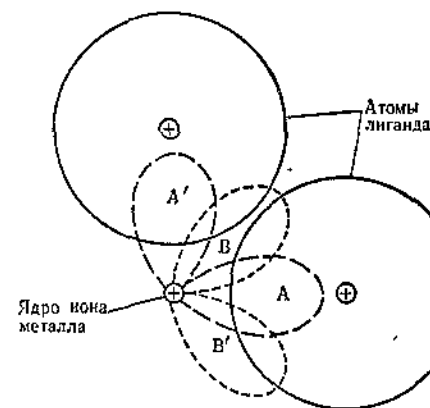


Рис. 26.24. Схема части комплекса, на которой показаны две ветви  $A$  и  $A'$   $e_g$ -орбитали атома металла, две ветви  $B, B'$   $t_{2g}$ -орбитали и два атома лиганда. Две сферы соответствуют электронным облакам атомов лигандов.

онал, в отличие от электронного облака лиганда почти так же, как и электрон на орбитали  $A$  по отношению к лиганду. В этом случае равного влияния на орбиталь  $B$  по сравнению с орбиталью  $A$ , как это было в старой модели с точечными зарядами. В предложенной модели орбиталь  $B$  по устойчивости лишь незначительно превышает орбиталь  $A$ . Не исключено, что орбиталь  $A$  окажется *несколько более устойчивой*, чем  $B$ . Расчеты с использованием реальных орбиталей (по методу Хартри — Фока) металла и лигандов количественно подтверждают этот вывод.

#### 26.11. Модифицированная теория кристаллического поля, МТКП (называемая также теорией поля лигандов)

Ранее было установлено, что основное предположение теории кристаллического поля о чисто электростатическом характере взаимодействия и отсутствии перекрывания орбиталей иона металла и атомов лигандов никогда не оказывается верным. Возникает вопрос, правомерно ли пользоваться для предсказаний и расчетов *формализмом* теории кристаллического поля, даже если эта теория будет несколько усовершенствована, а основные ее предположения не будут пониматься буквально. В случае если перекрывание орбиталей металла и лигандов не очень велико, на этот вопрос можно ответить положительно. Опыт показывает, что в большинстве комплексов, содержащих ионы металла в обычных состояниях

окисления, величина перекрывания столь мала, что ею можно пренебречь. Теорию кристаллического поля, усовершенствованную таким образом, что она может в некоторой степени учитывать перекрывание орбиталей, будем называть модифицированной теорией кристаллического поля, хотя иногда такой вариант ТКП называют теорией поля лигандов. В случаях, когда перекрывание орбиталей очень велико, а это, по-видимому, имеет место в комплексах металлов с необычной степенью окисления, следует обратиться к теории молекулярных орбиталей, которая будет описана в следующем разделе.

Наиболее совершенная модификация теории кристаллического поля учитывает перекрывание орбиталей при помощи всех параметров межэлектронного взаимодействия, которые считаются переменными, а не равными параметрам свободного иона. Наиболее важными из них являются: константа спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и параметры межэлектронного отталкивания, которыми могут служить слейтеровские интегралы  $F_k$ . Последние удобно использовать в виде линейных комбинаций, называемых параметрами Рака —  $B$  и  $C$ .

Константа спин-орбитального взаимодействия существенно влияет на магнитные свойства ионов металла в комплексных соединениях, например при отклонениях магнитного момента от чисто спинового значения или в случае, когда величина магнитного момента зависит от температуры. По данным многочисленных исследований, в обычных комплексах величина  $\lambda$  составляет 70—85% от значений  $\lambda$  в свободном ионе. Используя такие пониженные значения  $\lambda$ , можно получить очень хорошее согласие между результатами расчетов по методу ТКП и опытными данными.

Параметры Рака являются мерой отличия термов Расселла — Саундерса по энергии. Разность между энергиями термов с одинаковой спиновой мультиплетностью, вообще говоря, пропорциональна только параметру  $B$ ; для термов с различной спиновой мультиплетностью разность энергий выражается как сумма величин, кратных параметрам  $B$  и  $C$ . В качестве иллюстрации рассмотрим систему  $d^8$  (2 дырки), встречающуюся, например, в некоторых тетраэдрических комплексах никеля(II). В тетраэдрическом поле система с двумя дырками имеет качественно такую же диаграмму энергетических уровней, как и двухэлектронная система в октаэдрическом поле (рис. 26.13). Энергия перехода ( $\nu_3$ ) из основного состояния  ${}^3T_1(F)$  в состояние  ${}^3T_1(P)$  равна

$$\nu_3 = (E_P - E_F) + \frac{6}{5}\Delta_t$$

В комплексах типа  $[NiX_4]^{2-}$  ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ) этот переход наблюдается при частоте  $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ . Этот результат невозможно объяснить, полагая, что величина  $(E_P - E_F)$  для всех указанных

комплексов имеет то же значение, что и для свободного иона, так как у свободного иона такому переходу отвечает частота  $\sim 16\,000\text{ см}^{-1}$ , что больше, чем  $\nu_3$ . Единственный способ объяснить этот парадокс — предположить, что в комплексах величина  $(E_P - E_F)$  составляет  $\sim 70\%$  соответствующего значения для свободного иона. Поскольку величину  $(E_P - E_F)$  можно выразить как  $15B$ , сказанное выше эквивалентно утверждению, что  $B'$ , параметр Рака для иона  $Ni^{2+}$  в комплексе, составляет  $\sim 70\% B$ , т. е. 70% значения параметра Рака для свободного иона. Аналогичным путем по наблюдаемым значениям энергии некоторых переходов из основного состояния  ${}^3T_1(F)$  в синглетные возбужденные состояния было найдено, что разность энергий в комплексе составляет приблизительно 70% от соответствующей разности свободного иона. Это значит, что при переходе к комплексу параметр Рака  $C$  понижается приблизительно так же, как и параметр  $B$ . В качестве общего правила можно записать

$$B'/B \approx C'/C \approx 0,7$$

Более того, величина  $B'/B$  зависит от тила лиганда и изменяется в ряду аналогичных комплексов в последовательности, которая соответствует нефелоксестическому ряду.

Таким образом, чтобы рассчитать диаграмму энергетических уровней и (или) определить характер магнитных свойств комплекса при помощи теории поля лигандов для параметров  $\lambda$ ,  $B$  и  $C$  в комплексе следует принять значения, уменьшенные по сравнению со значениями для свободного иона, либо, считая их переменными, вычислить их на основании опытных данных. При этом косвенным и несколько искусственным образом учитывается перекрывание орбиталей и в то же время удается сохранить достоинства простой электростатической теории — простоту модели и расчетов. Следует, однако, иметь в виду, что перекрывание орбиталей приводит и к другим эффектам, например к делокализации электронов.

## ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

### 26.12. Качественное введение

Теория молекулярных орбиталей исходит из того, что перекрывание орбиталей в какой-то мере происходит во всех случаях, когда это разрешено симметрией. Таким образом, эта теория предусматривает и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания (как предельный случай), и максимальное перекрывание орбиталей (другой предельный случай), и всю совокупность промежуточных степеней перекрывания орбиталей.

Первая задача, которую должна решить теория МО при рассмотрении комплекса, заключается в том, чтобы определить, для каких орбиталей перекрывание возможно, а для каких это невозможно по свойствам симметрии системы. Теория МО решает этот вопрос при помощи некоторых принципов теории групп, но, к сожалению, изложение этой изящной и строгой процедуры выходит за рамки настоящей книги. Ограничимся описанием результатов, которые удается получить при использовании теории групп для октаэдри-

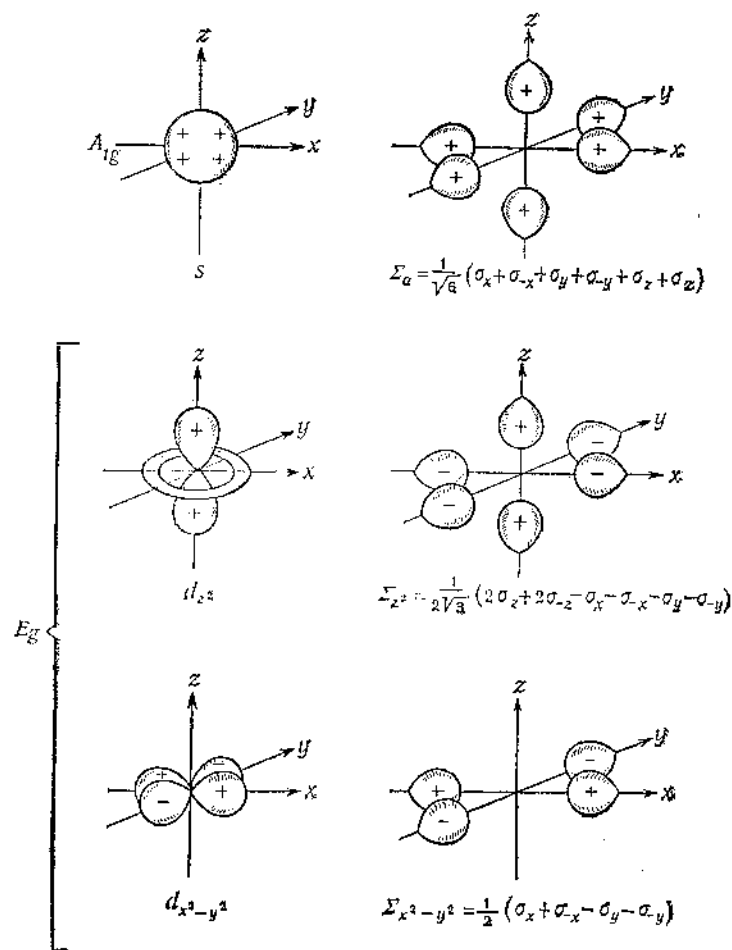


Рис. 26.25. Шесть  $\sigma$ -орбиталей иона металла и соответствующие им по симметрии орбитали лигандов.

ческих комплексов, и проиллюстрируем их графически. В конечном счете для неорганика-экспериментатора эти результаты важнее математических подробностей, так как они дают конкретное и наглядное представление о природе связей в комплексных соединениях.

Используемые здесь молекулярные орбитали представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей, т. е. они получены методом МО ЛКАО (см. стр. 102, ч. 1). В случае октаэдрических комплексов такие орбитали определяют следующим образом:

1. Выясняем, что в валентной оболочке иона металла есть девять орбиталей. Шесть из них —  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  — пригодны для образования  $\sigma$ -связей, так как их ветви лежат вдоль прямых, соединяющих атом металла с лигандами. Остальные три орбитали —  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$  — расположены таким образом, что могут принимать

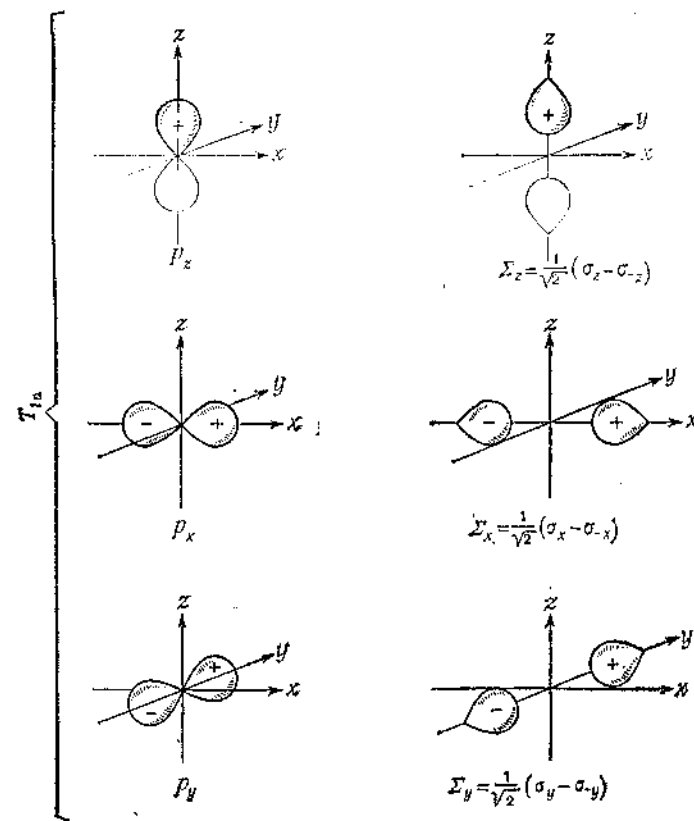


Рис. 26.25 (продолжение).

участие только в образовании  $\pi$ -связей. В этом нетрудно убедиться, глядя на рис. 1.8 и 26.2.

2. Предположим сначала, что у каждого из шести лигандов есть по одной  $\sigma$ -орбитали. Эти отдельные  $\sigma$ -орбитали следует превратить в шесть «симметричных» орбиталей, построенных так, чтобы они наилучшим образом перекрывались с шестью орбиталями иона металла, способными к образованию  $\sigma$ -связей. Тогда каждую орбиталь металла можно объединить с подходящей симметричной орбиталью системы лигандов. При этом из каждой пары орбиталей образуется одна связывающая и одна разрыхляющая молекулярные орбитали.

3. Если лиганды имеют еще и  $\pi$ -орбитали, то их также можно сгруппировать в «симметричные» орбитали, способные к эффективному перекрыванию с  $\pi$ -орбиталями металла; при перекрывании здесь также образуются связывающие и разрыхляющие МО.

Комплексы без  $\pi$ -связей. На рис. 26.25 показано шесть симметричных  $\sigma$ -орбиталей и приведены аналитические выражения для нормированных линейных комбинаций  $\sigma$ -орбиталей отдельных лигандов, а также указаны соответствующие им по симметрии атомные орбитали металла. Слева на рис. 26.25 записаны символы, обозначающие симметрию этих орбиталей. Эти символы взяты из теории групп и соответствуют типу симметрии, к которому принадлежат орбитали металла, лигандов и образующиеся при их перекрывании молекулярные орбитали. Эти символы часто применяют как условные обозначения, но они сами по себе содержат полезную информацию о свойствах симметрии. Символом  $A_{1g}$  всегда обозначают единственную орбиталь, которая обладает полной симметрией в отношении всех операций симметрии молекулярной системы,  $E_g$  означает пару орбиталей, эквивалентных друг другу, но по-разному ориентированных в пространстве, а  $T_{1u}$  — три эквивалентные, но различным образом ориентированные орбитали. Индексы  $g$  и  $u$  указывают, обладает ли орбиталь симметрией в отношении инверсии в центре симметрии ( $g$  — сокращение немецкого слова *gerade*, т. е. четный) или же меняет знак при такой инверсии ( $u$  — от немецкого *ungerade*, т. е. нечетный).

Теперь остается только получить молекулярные орбитали за счет перекрывания каждой атомной орбитали металла с соответствующей ей по симметрии орбиталью системы лигандов. Так же как и раньше (стр. 103, ч. 1), следует рассмотреть две комбинации. Первая из них отвечает максимальному положительному перекрыванию исходных орбиталей, приводящему к образованию связывающей МО, вторая соответствует максимальному отрицательному перекрыванию, т. е. образованию разрыхляющей МО. Этот процесс можно проиллюстрировать на примере пары орбиталей  $p_z$  и  $\Sigma_z$ . Результат графически приведен на рис. 26.26. С энергетической точки зрения образование МО можно продемонстрировать обычной диаграммой энергетических

уровней (см. стр. 105, ч. 1), которая приведена в правой части рис. 26.26. Следует отметить, что энергии орбиталей  $p_z$  и  $\Sigma_z$  не обязательно должны быть одинаковыми. В качестве первого приближения можно принять, что уровни энергии связывающей и разрыхляющей МО расположены на равных расстояниях ниже и выше уровня средней энергии исходных орбиталей.

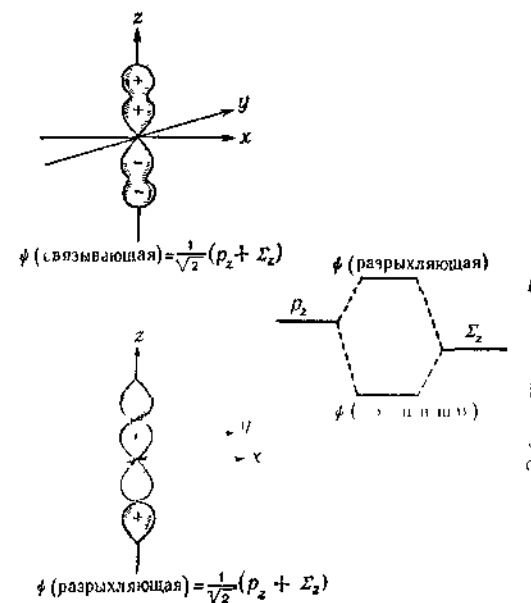


Рис. 26.26. Слева — форма связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей, которые являются  $z$ -компонентами состояния  $T_{1u}$ . Справа — диаграмма энергетических уровней, показывающая соотношение между энергией различных орбиталей.

Остальные орбитали металла объединяются с соответствующими по симметрии орбиталями системы лигандов таким же образом и образуют связывающие и разрыхляющие МО. Молекулярные орбитали, принадлежащие к одному классу симметрии, эквивалентны друг другу во всех отношениях, кроме расположения в пространстве, и обладают одинаковой энергией. МО, относящиеся к разным классам симметрии, в общем случае имеют и разную энергию, так как они неэквивалентны друг другу. Окончательная диаграмма энергетических уровней, которая получается в результате учета всех взаимодействий  $\sigma$ -типа, показана на рис. 26.27. На этой диаграмме орбитали обозначены символами симметрии, а звездочками указаны разрыхляющие МО. Следует отметить, что на рис. 26.27

три  $d$ -орбитали иона металла, способные к образованию  $\pi$ -связей, но непригодные для образования  $\sigma$ -связей (симметрия  $T_{2g}$ ), не изменяют свою энергию, так как по условию задачи лиганды не содержат орбиталей, способных к  $\pi$ -взаимодействию.

Некоторые особенности указанной диаграммы нуждаются в пояснении. Принято считать, что если энергия молекулярной орбитали мало отличается от энергии одной из атомных орбиталей, участвующих в ее образовании, и сильно отличается от энергии другой АО, то по своему характеру данная МО будет значительно

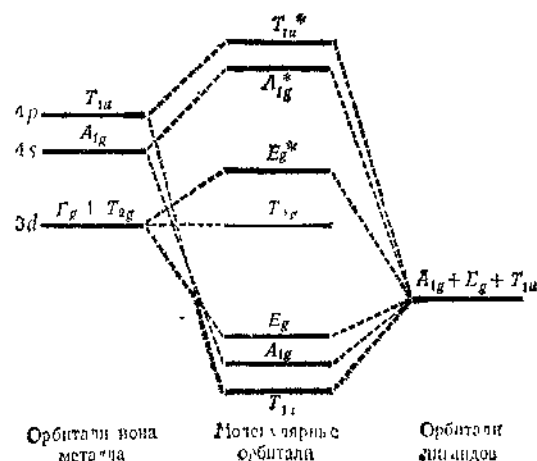


Рис. 26.27 Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса, образованного ионом металла первого ряда переходных элементов с шестью лигандами, не имеющими  $\pi$ -орбиталей

ближе к первой, чем ко второй атомной орбитали. Учитывая это обстоятельство, можно заметить, что на диаграмме 26.27 все шесть  $\sigma$ -связывающих МО, т. е. три орбитали  $T_{1u}$ , две  $E_g$  и одна  $A_{1g}$ , по своему характеру значительно ближе к орбиталям лигандов, чем к орбиталям металла. Поэтому можно сказать, что электроны, занимающие эти орбитали, по своему характеру являются в основном «электронами лигандов», а не «электронами металла», хотя и сохраняют до некоторой степени особенности, присущие электронам металла. Наоборот, электроны на разрыхляющих МО находятся в основном вблизи атома металла. Поскольку в нашем примере у лигандов нет ни одной  $\pi$ -орбитали, то все электроны на орбиталях  $T_{2g}$  полностью принадлежат иону металла.

В средней части диаграммы находятся орбитали  $T_{2g}$  и несколько более высокие по энергии орбитали  $E_g^*$ . Последние, как уже отмечалось, очень похожи на  $d$ -орбитали иона металла, хотя отчасти и

приобретают некоторый характер орбиталей лигандов. Не напоминает ли это качественно ситуацию, которая уже встречалась в теории кристаллического поля? Разумеется, это так, тем более что к точно такому же результату приводит и модифицированная теория кристаллического поля, в которой допускается перекрывание орбиталей, до некоторой степени нарушающее чисто металлический характер  $d$ -орбиталей. В дальнейшем, в разд. 26.16, будет проанализирована связь между разными теориями.

**Комплексы с  $\pi$ -связями.** Если у лигандов имеются пустые или заполненные  $\pi$ -орбитали, то следует учитывать их взаимодействие с  $d$ -орбиталями  $T_{2g}$ , т. е. с АО  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ . В простейшем случае

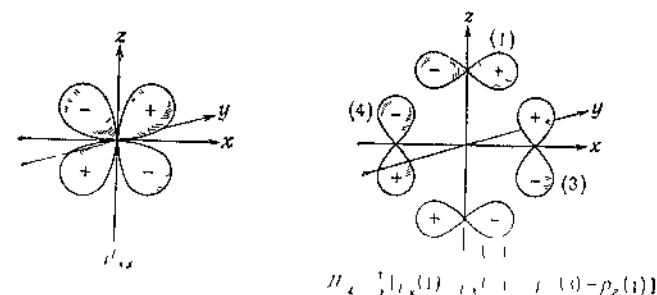


Рис. 26.28 Справа — симметричная орбиталь, образованная  $p$ -орбиталями лигандов соответствующей симметрии, обеспечивающей оптимальное перекрывание с  $d_{xy}$ -орбиталью иона металла, показанной слева. Орбитали  $\pi_{xy}$  и  $\pi_{yz}$  обладают аналогичной симметрией и перекрываются с  $d_{xy}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталями иона металла

у каждого лиганда может быть по две взаимно перпендикулярные  $\pi$ -орбитали, т. е. всего  $6 \times 2 = 12$  орбиталей. Из теории групп следует, что их можно объединить в четыре трижды вырожденные группы, принадлежащие к классам симметрии  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$  и  $T_{2u}$ . Орбитали класса  $T_{1g}$  и  $T_{2u}$  всегда остаются несвязывающими. (Термины «связывающий», «несвязывающий» и «разрыхляющий» в этом случае относятся к взаимодействию металл — лиганд. Они не имеют никакого отношения к характеру связей между атомами в многоатомных лигандах). Несвязывающий характер этих орбиталей объясняется тем, что в ионах металлов орбитали такой симметрии никогда не встречаются. Орбитали  $T_{1u}$  могут взаимодействовать с  $p$ -орбиталями металла, которые сами относятся к классу  $T_{1u}$ , и в строгих количественных расчетах это нужно учитывать. Однако при качественном рассмотрении полагают, что  $p$ -орбитали уже использованы для образования  $\sigma$ -связей и не взаимодействуют с орбиталями  $T_{1u}$ , которые поэтому остаются несвязывающими. Таким образом, в  $\pi$ -взаимодействии участвуют только  $T_{2g}$ -орбитали, которые перекрываются с  $d$ -орбиталями  $T_{2g}$ -симметрии.



основном справедлива для гексакарбониллов металлов VI группы, а также для цианидов  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$  и  $\text{Os}^{\text{II}}$ . Однако порядок некоторых уровней может изменяться при больших изменениях в энергии атомных орбиталей металла, например при переходе от нормального состояния окисления к необычно низкому или высокому состоянию окисления металла.

### 26.13. Количественные расчеты

В последние годы была проделана большая работа по поискам и проверке различных способов количественного расчета диаграмм энергетических уровней МО, не требующего трудоемких вычислений. Практически во всех таких работах используют приближение ЛКАО и предполагается, что энергию МО можно оценить по величине перекрывания орбиталей (это было объяснено на стр. 105, ч. 1). Общие принципы решения таких задач были впервые изложены в 1952 г. в работе Вольфсберга и Гельмгольца, и такой подход иногда называют методом Вольфсберга и Гельмгольца. Учитывая особую важность постулата о соотношении между интегралами перекрывания и интегралами энергии, впервые установленного Малликеном и играющего большую роль в таких расчетах, этот метод правильнее было бы назвать методом Малликена — Вольфсберга — Гельмгольца (МВГ).

Существует несколько вариантов метода МВГ, различающихся выбором некоторых исходных параметров (энергии исходных орбиталей, радиальных волновых функций, коэффициента пропорциональности между перекрыванием и энергией), числом учитываемых орбиталей и перекрываний и способом изменения исходных параметров в ходе расчета. Это изменение производится так, чтобы конечный результат оказался «самосогласованным», т. е. значения параметров, выбранные в последнем цикле расчетов, должны соответствовать распределению электронов, которое вычислено в этом цикле. Рассмотрим основные стадии расчета по методу МВГ [4—9], снабдив их некоторыми замечаниями:

1. Орбитали лигандов комбинируют в типы, наилучшим образом соответствующие симметрии комплекса. Характер комбинаций орбиталей был указан в разд. 26.12. Несмотря на то что вид этих комбинаций для каждого ряда орбиталей лигандов строго определен требованиями симметрии, выбор орбиталей может быть несколько различным. Так, в некоторых расчетах  $s$ - и  $p$ -орбитали лигандов рассматривают порознь. В других случаях используют гибридные орбитали, для образования которых применяют несколько сомнительную процедуру; в этом случае для построения требуемой по симметрии комбинации  $\sigma$ -орбиталей лигандов используют только те

$s$ — $p$ -гибриды, которые направлены в сторону центрального атома металла. Есть сведения, что в рамках одной методики расчета использование отдельных, а не гибридных орбиталей во многих случаях дает хорошие результаты, хотя в других случаях лучше использовать гибридные орбитали. Сказанное свидетельствует о том, что данный метод, по-видимому, еще далек от совершенства.

2. Рассчитывают перекрывание орбиталей. Прежде всего вычисляют интегралы перекрывания между орбиталями металла и отдельными орбиталями лигандов. При этом преимущественно используют наилучшие волновые функции, а именно функции Хартри или Хартри — Фока, хотя для более тяжелых металлов такие функции не всегда имеются. Затем, используя выражение для симметричных комбинаций орбиталей лигандов, вычисляют так называемые групповые интегралы перекрывания, которые описывают отличное от нуля перекрывание всей комбинации орбиталей лигандов с орбиталью (или орбиталями) металла. В некоторых расчетах учитывают также взаимное перекрывание орбиталей лигандов.

3. Определяют энергию орбиталей металла и комбинации орбиталей лигандов. Это довольно сложная и нестрогая операция, которая подвергалась различным исследованиям многочисленным исследователями. Поскольку энергия орбиталей как металла, так и лигандов зависит от степени ионизации атомов и требуется определить нужное соотношение, то по мере того, как в последовательных циклах расчета приходится изменять распределение зарядов (см. стадию 6), изменяются также и значения энергии. Однако точную оценку изменения энергии орбиталей при изменении степени ионизации сделать очень трудно, так как в молекуле энергия меняется вовсе не так, как в свободном атоме. Несмотря на то что эти изменения меньше, их удается оценить лишь приближенно.

4. Вычисляют значения интегралов типа

$$\int \psi_i \mathcal{H} \Sigma_j d\tau,$$

где  $\psi_i$  и  $\Sigma_j$  — соответственно орбиталь металла и комбинация орбиталей лигандов той же симметрии. Расчет ведут в предположении, что величина такого интеграла пропорциональна соответствующему интегралу перекрывания, умноженному на среднюю энергию перекрывающихся орбиталей. Коэффициент пропорциональности обычно принимают равным 2,00, хотя его значение может изменяться в зависимости от типа орбиталей (например,  $\sigma$  или  $\pi$ ), а также при переходе от одного металла к другому.

5. Задаются первоначальным распределением зарядов, вычисляют энергии орбиталей и энергии взаимодействия, а также решают уравнение, получая энергии молекулярных орбиталей и значения коэффициентов при орбиталях металла и лигандов. Перво-



начальное распределение зарядов выбирают таким, чтобы у иона металла был по возможности небольшой заряд, например  $\sim 0,5+$ , так как опыт показывает, что в последнем цикле расчета (см. следующую стадию) эффективный заряд металла обычно получается небольшим, независимо от его *формальной* степени окисления.

6. Завершив предыдущую стадию расчета, располагают электроны на МО и при помощи разработанного Малликоном метода «анализа эффективности» рассчитывают эффективный заряд каждого атома. Если полученные при этом значения отличаются от выбранных заранее, то повторяют стадии 5 и 6, используя вновь полученное распределение зарядов (либо промежуточное между полученным и первоначальным). Если результат опять отличается от повторно выбранных значений, вновь и вновь повторяют пятую и шестую стадии расчета. Такие циклы самосогласования следуют до тех пор, пока не будет достигнуто совпадение между выбранными и вычисленными значениями эффективных зарядов.

Помимо произвольного выбора числа параметров и их абсолютных значений, расчетному методу МВГ присущи и более серьезные недостатки. Важнейшими из них являются следующие: 1) вероятно, этот метод придает слишком большое значение ковалентному характеру связей, особенно  $\pi$ -связям; 2) некоторые типы перекрывания, которые обычно игнорируют в этом методе, считая, что они не имеют физического значения, в действительности могут иметь заметную величину. Наконец, даже после того, как расчет полностью завершён, непосредственному применению его результатов препятствует то обстоятельство, что в них не учтено межэлектронное взаимодействие.

Несмотря на указанные несовершенства, метод МВГ достаточно прогрессивен, чтобы им можно было пользоваться, развивать и по возможности улучшать. Естественно, при этом не следует относиться с чрезмерным доверием к полученным результатам. Ими следует пользоваться с осторожностью.

## 26.14. Некоторые дополнительные замечания

**Неоктаэдрические комплексы.** Метод МО можно применить и к другим классам комплексов — плоских, тетраэдрических, линейных и т. д. Однако при переходе к таким менее симметричным системам диаграммы энергетических уровней теряют свою простоту. Аналогичное усложнение происходит и в теории поля лигандов.

Анализ системы заметно усложняется даже в случае тетраэдрических комплексов, так как они не имеют центра симметрии и поэтому орбитали уже не различаются по симметрии. Так, в тетраэдре к одному классу симметрии относятся три  $p$ -орбитали и три  $d$ -орби-

тали ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ), благодаря чему все они могут взаимодействовать между собой. Очевидно, что в этом случае получается более сложная картина, из которой труднее сделать простые и однозначные выводы.

Достаточно сказать, что из-за сложности таких систем сколько-нибудь подробно рассмотреть их в данной книге не удастся. В табл. 26.5 приведены лишь некоторые полезные сведения о способности различных орбиталей металла к образованию связей в комплексах таких типов.

Таблица 26.5

Способность атомов металлов к образованию связей в некоторых относительно симметричных комплексах

Симметрия комплекса	$\sigma$ -Орбитали	$\pi$ -Орбитали	Примечания
Линейная, $ML_2$	$s, p_z$	$p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}$	Ось $z$ молекулы
Тетраэдр, $ML_4$	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d$	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d$	Оси проведены так, как на рис. 26.5
Квадратная, $ML_4$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y, p_z$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y, p_z$	Ось $z$ перпендикулярна плоскости молекулы
Тригональная бипирамида, $ML_5$	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	$p_x, p_y, p_z, d_{xz}-d_{yz}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$	Ось $z$ третиго порядка

**Квадратные комплексы ионов  $d^8$ .** Интересно, что ионы с конфигурацией  $d^8$  обладают явно выраженной склонностью к образованию квадратных комплексов, несмотря на то что в октаэдрических комплексах  $d^8$  эффект Яна — Теллера не проявляется. Это значит, что хотя небольшие тетрагональные искажения октаэдра здесь не выгодны, полное удаление двух *транс*-лигандов (или отдаление их на значительное расстояние) сопровождается определенным выигрышем энергии, величина которого зависит от свойств лигандов. Кроме того, тенденция к образованию квадратных комплексов у  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$  выражена в большей степени, чем у  $Ni^{II}$ . Правильные октаэдрические комплексы двухвалентного палладия и платины вообще неизвестны; тетрагалогениды  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$  имеют квадратные структуры, а тетрагалогениды никеля — тетраэдрические.

Чтобы выяснить, почему комплекс с четырьмя связями металл — лиганд устойчивее комплекса с шестью связями, необходимо установить, какие специфические факторы отсутствуют в октаэдрических

комплексах и проявляются только в квадратных, определяя их устойчивость. Наиболее вероятными являются следующие факторы:

1) *Повышенная прочность  $\sigma$ -связей в квадратных комплексах.* В октаэдрических и в квадратных комплексах орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ , а точнее МО, имеющая преимущественно характер орбитали  $d_{x^2-y^2}$ , является сильно разрыхляющей по отношению к четырем лигандам, расположенным в плоскости  $xy$ . В квадратных комплексах эта орбиталь остается незаполненной, это увеличивает прочность  $\sigma$ -связей и повышает устойчивость четырехкоординационного соединения, несмотря на некоторую затрату энергии, необходимую для спаривания электронов при переходе от конфигурации  $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$  к конфигурации  $d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0$ . Кроме того, поскольку  $d_{z^2}$ -орбиталь не принимает участия в образовании связей с лигандами, она может быть гибридизована с  $s$ -орбиталью, что улучшает условия для образования четырех  $\sigma$ -связей. При этом пара несвязывающих электронов занимает гибридную орбиталь, расположенную в основном выше и ниже плоскости комплекса.

2) *Повышенная прочность  $\sigma$  связи в квадратном комплексе.* В квадратных комплексах  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ - и  $p_z$ -орбитали обеспечивают более прочное внеплоскостное  $\pi$ -взаимодействие металл — лиганд, чем в октаэдрических комплексах. Вероятно, этот фактор особенно важен в случае более тяжелых элементов, орбитали которых имеют большую протяженность и лучше перекрываются с  $\pi$ -орбиталями лигандов.

Для комплексов  $Ni^{II}$  в нескольких случаях было найдено, что расстояния металл — лиганд в квадратном комплексе на 0,15—0,20 Å короче, чем в октаэдрическом комплексе, что хорошо согласуется с предположением, изложенным в пункте 1. Что же касается  $\pi$ -связи в квадратных комплексах  $Pt^{II}$  и  $Pd^{II}$ , то экспериментальные данные (см. разд. 30.И 1) указывают на наличие в них сильного  $\pi$ -взаимодействия.

**Спектры переноса заряда.** Когда электрон под действием излучения переходит с орбитали, почти полностью сконцентрированной у одного атома, на орбиталь, которая почти полностью принадлежит другому атому, говорят, что совершается переход с переносом заряда, соответствующую полосу в спектре поглощения называют полосой или спектром переноса заряда. Степень переноса заряда в действительности может изменяться в очень широких пределах, от ничтожно малого до почти полного переноса, а такие переходы встречаются во многих классах соединений. Здесь нужно лишь отметить, что у комплексов металлов полоса переноса заряда часто находится в ультрафиолетовой области. Обычно эти полосы намного интенсивнее рассмотренных ранее полос  $d-d$ -переходов, и часто низкочастотная часть сильной полосы переноса заряда попадает в

видимую область, маскируя слабую полосу  $d-d$ -перехода. В близкой ультрафиолетовой области спектра (1800—4000 Å) обычно наблюдаются следующие типы переходов:

1 Переходы, при которых электрон возбуждается с  $\sigma$ -орбитали на незанятые  $T_{2g}$ - или  $E_g^*$ -орбитали. Поскольку  $\sigma$ -орбитали в значительной мере локализованы у лигандов, а  $T_{2g}$ - и  $E_g^*$ -орбитали почти не отличаются от атомных орбиталей металла, при таком переходе происходит перенос заряда от лиганда к металлу.

2 Переходы, при которых электрон возбуждается с заполненной  $\pi$ -орбитали, принадлежащей в основном лиганду, на  $E_g^*$ -,  $A_{1g}^*$ - или  $T_{1u}^*$ -орбитали. При этом заряд также переносится от лиганда к металлу.

3 Переходы, при которых электрон возбуждается со связывающей  $\sigma$ -орбитали на вакантную  $\pi$ -орбиталь, преимущественно локализованную у лиганда. Такой переход сопровождается сравнительно небольшим переносом заряда от металла к лиганду.

Спектры переноса заряда, конечно, невозможно интерпретировать в рамках теории кристаллического поля и даже МТКП. Для этого необходимо применить теорию МО. Однако вследствие трудностей возникающих при попытках количественных расчетов, отпесенные полосы переноса заряда часто остаются эмпирически или качественно рассмотренными. Для октаэдрических комплексов были обнаружены корреляции, охватывающие значительные ряды соединений, и на этом основании удалось построить так называемый ряд оптической электроотрицательности металлов в разных состояниях окисления.

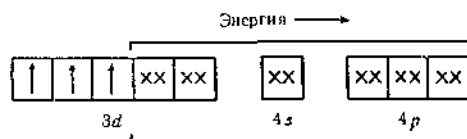
## 26.15. Метод валентных связей

Теорию валентных связей (ВС) широко применяли химики до появления теории поля лигандов. Эта теория была сформулирована в основном Полингом вскоре после возникновения квантовой механики, и она непосредственно развивала представления Льюиса — Лапмюра — Сиджвика о координационной связи, основанные на квантовой механике. В настоящее время теория валентных связей еще сохраняет некоторое значение для качественного объяснения стереохимии, магнитных и некоторых других свойств комплексных соединений. Учитывая, что с 1935 г. до конца 50-х годов в литературе по координационной химии эту теорию применяли очень широко, здесь необходимо коротко изложить ее, а также установить связь между методом ВС и другими более совершенными методами.

В теории ВС октаэдрические комплексы описываются следующим образом. Каждый лиганд считают донором, способным передавать пару электронов иону металла. Чтобы принять шесть электронных

пар, ион металла должен располагать шестью свободными эквивалентными между собой  $\sigma$ -орбиталями, ветви которых направлены к вершинам октаэдра. Как уже было отмечено (стр. 99, ч. 1), такой набор орбиталей можно получить из атомных орбиталей  $s$ ,  $p$  и  $d$  одним-единственным способом, а именно за счет гибридизации следующих орбиталей:  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ .

Строение такого комплекса, как  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , можно представить в виде такой диаграммы:



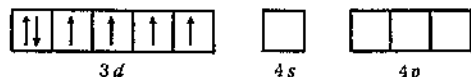
Эта диаграмма содержит следующую информацию:

1. Чисто качественно указывает, что энергия валентных орбиталей убывает в последовательности  $4p > 4s > 3d$ .

2. На диаграмме показано, что в комплексе существуют гибридные  $d^2sp^3$ -орбитали, занятые парами электронов (xx), которые ранее принадлежали шести молекулам  $\text{NH}_3$ .

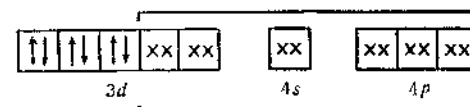
3. Показано, что на трех  $d$ -орбиталях находятся три электрона, и в соответствии с первым правилом Хунда (правило о максимальном числе неспаренных электронов) их спины параллельны. Отсюда следует, что за счет трех неспаренных электронов это соединение должно быть парамагнитным, что, конечно, совершенно верно.

Теперь попытаемся применить аналогичную процедуру для описания иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Ион  $\text{Co}^{3+}$  имеет шесть  $3d$ -электронов, которые в соответствии с правилом Хунда располагаются на орбиталях иона следующим образом:



Очевидно, что здесь нельзя образовать  $d^2sp^3$ -гибридные орбитали, если не удалить два  $d$ -электрона. Что же делать с этими двумя  $d$ -электронами? Можно промотировать их на следующую за  $4p$ -орбиталью низшую по энергии орбиталь. Это может быть либо  $4d$ -, либо  $5s$ -орбиталь, но вероятнее последняя из них. Другая возможность заключается в том, чтобы поместить оба электрона на две  $3d$ -орбитали, каждая из которых уже занята одним электроном; при этом нужно дважды затратить энергию на спаривание электронов. Уже давно известные приближенные значения энергетических затрат,

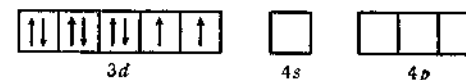
необходимых для таких перемещений, позволяют сделать однозначный вывод в пользу второго варианта. В соответствии с этим получается следующее распределение электронов в комплексе:



Таким образом можно предсказать, что в ионе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  не должно быть ни одного неспаренного электрона, что совершенно верно.

Однако в соответствии с предсказанием теории ВС очевидно, все октаэдрические комплексы  $\text{Co}^{III}$  должны быть диамагнитны. Несмотря на то что практически все известные комплексы  $\text{Co}^{III}$  диамагнитны, существует по крайней мере одно явное исключение — это ион  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . В этом комплексе  $\text{Co}^{III}$ , так же как и в свободном состоянии, имеет четыре неспаренных электрона. Для объяснения этого пришлось допустить, что здесь связи между металлом и лигандами ионные, а не ковалентные, как в других случаях, и, следовательно,  $d$ -орбитали атома металла неспаривались электронами.

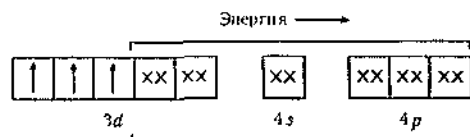
Так, в случае иона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  удается выйти из положения при помощи представления об ионной связи. Однако в ряде случаев правдоподобность такого предположения сомнительна. Так, все октаэдрические комплексы  $\text{Ni}^{II}$ , имеющего восемь  $d$ -электронов, за исключением одного случая, парамагнитны (с двумя неспаренными электронами), так же как и свободный ион  $\text{Ni}^{II}$ .



Если отказаться от неприемлемого по энергетическим соображениям предположения о том, что два  $3d$ -электрона промотированы на  $4d$ -орбитали, то остается единственный способ объяснить парамагнетизм указанных комплексов — допустить, что связи во всех октаэдрических комплексах  $\text{Ni}^{II}$ , например в  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , являются ионными, что маловероятно. Поэтому в 50-х годах было высказано еще одно предположение, в соответствии с которым гибридные  $d^2sp^3$ -орбитали образуются с участием так называемых «внешних»  $4d$ -орбиталей, а  $3d$ -орбитали при этом не затрагиваются. Высокоспиновые комплексы вместо «ионных» стали называть «внешнеорбитальными», а низкоспиновые вместо «ковалентных» — «внутриорбитальными».

пар, ион металла должен располагать шестью свободными эквивалентными между собой  $\sigma$ -орбиталями, ветви которых направлены к вершинам октаэдра. Как уже было отмечено (стр. 99, ч. 1), такой набор орбиталей можно получить из атомных орбиталей  $s$ ,  $p$  и  $d$  одним-единственным способом, а именно за счет гибридизации следующих орбиталей:  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ .

Строение такого комплекса, как  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , можно представить в виде такой диаграммы:



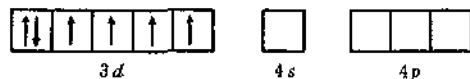
Эта диаграмма содержит следующую информацию:

1. Чисто качественно указывает, что энергия валентных орбиталей убывает в последовательности  $4p > 4s > 3d$ .

2. На диаграмме показано, что в комплексе существуют гибридные  $d^2sp^3$ -орбитали, занятые парами электронов ( $\times\times$ ), которые ранее принадлежали шести молекулам  $\text{NH}_3$ .

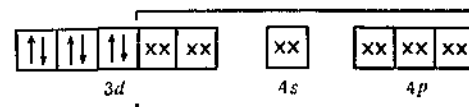
3. Показано, что на трех  $d$ -орбиталях находятся три электрона, и в соответствии с первым правилом Хунда (правило о максимальном числе неспаренных электронов) их спины параллельны. Отсюда следует, что за счет трех неспаренных электронов это соединение должно быть парамагнитным, что, конечно, совершенно верно.

Теперь попытаемся применить аналогичную процедуру для описания иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Ион  $\text{Co}^{3+}$  имеет шесть  $3d$ -электронов, которые в соответствии с правилом Хунда располагаются на орбиталях иона следующим образом:



Очевидно, что здесь нельзя образовать  $d^2sp^3$ -гибридные орбитали, если не удалить два  $d$ -электрона. Что же делать с этими двумя  $d$ -электронами? Можно промотировать их на следующую за  $4p$ -орбиталью низшую по энергии орбиталь. Это может быть либо  $4d$ -, либо  $5s$ -орбиталь, но вероятнее последняя из них. Другая возможность заключается в том, чтобы поместить оба электрона на две  $3d$ -орбитали, каждая из которых уже занята одним электроном; при этом нужно дважды затратить энергию на спаривание электронов. Уже давно известные приближенные значения энергетических затрат,

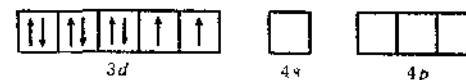
необходимых для таких перемещений, позволяют сделать однозначный вывод в пользу второго варианта. В соответствии с этим получается следующее распределение электронов в комплексе:



Таким образом можно предсказать, что в ионе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  не должно быть ни одного неспаренного электрона, что совершенно верно.

Однако в соответствии с предсказанием теории ВС очевидно, все октаэдрические комплексы  $\text{Co}^{III}$  должны быть диамагнитны. Несмотря на то что практически все известные комплексы  $\text{Co}^{III}$  диамагнитны, существует по крайней мере одно явное исключение — это ион  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . В этом комплексе  $\text{Co}^{III}$ , так же как и в свободном состоянии, имеет четыре неспаренных электрона. Для объяснения этого пришлось допустить, что здесь связи между металлом и лигандами ионные, а не ковалентные, как в других случаях, и, следовательно,  $d$ -орбитали заполнены неспаренными электронами.

Итак, в случае иона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  удается выйти из положения при помощи представлений об ионной связи. Однако в ряде случаев правдоподобность такого предположения сомнительна. Так, все октаэдрические комплексы  $\text{Ni}^{II}$ , имеющего восемь  $d$ -электронов, за исключением одного случая, парамагнитны (с двумя неспаренными электронами), так же как и свободный ион  $\text{Ni}^{II}$ .



Если отказаться от неприемлемого по энергетическим соображениям предположения о том, что два  $3d$ -электрона промотированы на  $4d$ -орбитали, то остается единственный способ объяснить парамагнетизм указанных комплексов — допустить, что связи во всех октаэдрических комплексах  $\text{Ni}^{II}$ , например в  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , являются ионными, что маловероятно. Поэтому в 50-х годах было высказано еще одно предположение, в соответствии с которым гибридные  $d^2sp^3$ -орбитали образуются с участием так называемых «внешних»  $4d$ -орбиталей, а  $3d$ -орбитали при этом не затрагиваются. Высокоспиновые комплексы вместо «ионных» стали называть «внешнеорбитальными», а низкоспиновые вместо «ковалентных» — «внутриорбитальными».

Теперь сравним теорию валентных связей с теорией молекулярных орбиталей. Очевидно, в методе ВС рассматриваются только те орбитали, которые в методе МО считаются связывающими молекулярными  $\sigma$ -орбиталями, а также  $d$ -орбитали металла, принадлежащие к классу  $T_{2g}$ , и не рассматриваются разрыхляющие орбитали. Поэтому во всех случаях, когда система содержит больше электронов, чем можно разместить на связывающих  $\sigma$ -МО и на  $T_{2g}$ -орбиталях, приходится прибегать либо к предположению об ионной связи, либо к необоснованному постулату о «внешнеорбитальной» гибридизации.

Помимо перечисленных искусственных предположений о природе связей в комплексах переходных металлов, методу ВС присущи еще некоторые недостатки, которые снижают его достоинства по сравнению с методами ТКП и МО. Главные из них следующие:

1. Поскольку теория ВС в обычной форме не учитывает существования возбужденных состояний, с ее помощью невозможно интерпретировать спектры поглощения комплексов металлов.

2. Помимо числа неспаренных электронов, теория ВС не может дать никаких сведений о магнитных свойствах комплексных соединений.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ

#### 26.16. Сравнение методов ТКП и МО

Сопоставим методы ТКП и МО на конкретном примере гексаминного комплекса железа  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , в котором имеется ион  $\text{Fe}^{2+}$  с конфигурацией  $d^6$ . В методе МО полагают, что  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$  и  $4p_z$ -орбитали перекрываются с соответствующей по симметрии комбинацией  $\sigma$ -орбиталей шести молекул аммиака. Шесть пар электронов, которые ранее находились на шести  $\sigma$ -орбиталях изолированных молекул аммиака, в комплексе займут шесть связывающих  $\sigma$ -МО. Но как уже отмечалось, по своему характеру указанные МО в основном остаются орбиталями лигандов. Шесть  $d$ -электронов иона  $\text{Fe}^{2+}$  теперь находятся на следующих низших незанятых МО:  $T_{2g}$ ,  $E_g^*$ ,  $A_{1g}^*$  и  $T_{2u}^*$  (в порядке возрастания энергии). Как указано на рис. 26.27, орбитали последних двух типов обладают очень высокой энергией по сравнению с молекулярными орбиталями  $T_{2g}$  и  $E_g^*$ , и известно, что в реальных комплексах они никогда не бывают заняты. Таким образом, снова возникает тот же вопрос, который появляется в теории кристаллического поля и в теории поля лигандов, а именно: каким образом шесть  $d$ -электронов распределяются на шести  $d$ -орбиталях (либо на почти чистых  $d$ -орбиталях) иона металла, окруженного шестью лигандами, расположенными в вершинах октаэдра?

В заключение можно сказать, что теория кристаллического поля (и МТКП) в основном концентрирует внимание на  $d$ -орбиталях иона металла и не затрагивает других орбиталей металла и орбиталей лигандов. Ясно, что до тех пор, пока рассматривают комплексы, в которых взаимодействие металл — лиганд не сопровождается заметным перекрыванием орбиталей, такой подход можно считать достаточно разумным. При этом, однако, не следует думать, что расщепление  $d$ -уровней обусловлено чисто электростатическим взаимодействием, как это следует из теории кристаллического поля. Теория МО показывает, что природа этого явления значительно сложнее. Поэтому не будем вычислять значения  $\Delta$  при помощи ТКП, а лишь выясним, как влияет величина  $\Delta$  на свойства системы.

### Литература

- Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, «Мир», 1964.  
Рекомендуется химикам-неорганикам, желающим ознакомиться с количественной стороной теории поля лигандов. В книге приведен также хороший обзор экспериментальных данных.
- Dunitz J. D., Orgel L. E., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 1 (1960).  
Связь между электронным строением и структурой молекул.
- Данил Т., в сб. «Современная химия координационных соединений», под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, 1963, стр. 217.  
Обзор литературы по теории поля лигандов.
- Figgis B. N., Introduction to Ligand Fields, Wiley, London, 1966.
- George P., McClure D. S., Progr. Inorg. Chem., 1, 38 (1959).  
Влияние расщепления орбиталей в кристаллическом поле на термодинамические свойства соединений.
- Grau H. B., J. Chem. Educ., 41, 2 (1964).  
Качественное описание теории МО.
- Griffith J. S., The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, 1961.  
Повышенный курс с использованием сложного математического аппарата.
- Jørgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, London, 1961.
- Jørgensen C. K., Progr. Inorg. Chem., 4, 23 (1962).  
Квалифицированная статья, посвященная нефелоуксеческому эффекту.
- McClure D. S., Solid State Phys., 9, 399 (1959).
- Moffitt W., Ballhausen C. J., Ann. Rev. Phys. Chem., 7, 107 (1956).  
Обзор теории кристаллического поля.
- Nyholm R. S., Proc. Chem. Soc., 1961, 273.  
Электронная конфигурация переходных элементов.
- Оргел Л., Введение в химию переходных металлов, «Мир», 1964.
- Оргел Л. E., Quart. Rev., 9, 422 (1954).  
Спектры переноса заряда и некоторые родственные явления.
1. Griffith J. S., J. Chem. Phys., 41, 516 (1964).  
2. Schmidtke H. H., J. Mol. Spect., 11, 483 (1963).  
3. Kleiner W. H., J. Chem. Phys., 20, 1784 (1952); Freeman A. J., Watson R. E., Phys. Rev., 120, 1254 (1960).

Последняя работа рекомендуется всем, желающим подробно ознакомиться с теорией поля лигандов.

4. Ballhausen C. J., Gray H. B., Molecular Orbital Theory, Benjamin, New York, 1964, Chapter 8 and references therein.  
Отметим, однако, что эта книга не дает исчерпывающего представления о рассматриваемом вопросе и следует также обратиться к работам [5—7].
5. Fenske R. F., Sweeney C. C., Inorg. Chem., 3, 1105 (1964).
6. Fenske R. F., Inorg. Chem., 4, 33 (1965).
7. Cotton F. A., Haas T. E., Inorg. Chem., 3, 1004 (1964).
8. Hatfield W. E., Bedon H. D., Horner S. M., Inorg. Chem., 4, 1181 (1965).
9. Lohr L. L., Lipscomb W. N., Inorg. Chem., 2, 911 (1963).

## 27

## КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ $\pi$ -АКЦЕПТОРНОГО ( $\pi$ -КИСЛОТНОГО) ТИПА

Характерной особенностью переходных металлов  $d$ -группы является их способность образовывать комплексы с самыми разнообразными нейтральными молекулами, такими, как окись углерода, изоцианиды, замещенные фосфины, арсины, стибины или сульфиды и окись азота. К числу таких лигандов относятся также молекулы с делокализованными  $\pi$ -орбиталями, например пиридин, 2,2-дипиридил, 1,10-фенантролин, а также некоторые молекулы, содержащие 1,2-дитиокетонную или 1,2-дитиолениновую группу, типа аниона дитиомалеонитрила. Некоторые платиновые металлы образуют комплексы с ионом трихлоростаннита  $\text{SnCl}_3^-$ , выступающим в качестве лиганда. Известные типы комплексных соединений чрезвычайно разнообразны: это и бинарные молекулярные соединения, такие, как  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  или  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ , и смешанные комплексы, например  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ , и комплексные ионы типа  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]\text{I}^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$ ,  $[\text{V}(\text{phen})_3]^+$  и  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{2-}$ .

Во многих комплексных соединениях атомы металла находятся в состоянии низкой степени окисления — положительной, отрицательной и даже нулевой. Для всех перечисленных выше лигандов характерна способность стабилизировать низкие состояния окисления металлов; это свойство лигандов обусловлено тем, что атом-донор в молекуле лиганда наряду с неподеленными парами электронов имеет также и свободные орбитали. Эти свободные орбитали могут принимать электроны с заполненных орбиталей атома металла, при этом образуется  $\pi$ -связь, которая дополняет  $\sigma$ -связь, возникающую за счет неподеленной пары электронов лиганда. Таким образом, высокая электронная плотность на атоме металла (которая является следствием низкой степени окисления) делокализуется на лиганды. Способность лигандов принимать электроны на пустые  $\pi$ -орбитали с низкой энергией можно назвать  $\pi$ -кислотностью, употребляя термин «кислотность» в смысле Льюиса.

Многие ненасыщенные органические молекулы и ионы, помимо тех, которые будут рассмотрены в этой главе, способны образовывать более или менее устойчивые комплексы с переходными металлами в низких состояниях окисления. Среди них есть молекулы, которые образуют так называемые  $\pi$ -комплексы; о них речь пойдет в следующей главе. Выделение этой группы комплексов вполне оправданно, поскольку они представляют собой качественно отличный тип соединений с точки зрения типа связи. Лиганды, рассматриваемые в данной главе, образуют связи с атомом металла за счет  $\sigma$ -орбиталей и проявляют свою  $\pi$ -кислотность, используя  $\pi$ -орбитали, в узловых плоскостях которых расположены оси  $\sigma$ -связи. В противоположность этому в  $\pi$ -комплексах лиганд предоставляет неподеленную пару электронов, расположенную на  $\pi$ -орбитали, а также принимает электроны атома металла на  $\pi$ -орбиталь. В результате атом металла в  $\pi$ -комплексах располагается вне плоскости молекулы лиганда, в то время как в случае комплексов, рассматриваемых в данной главе, атом металла лежит либо на оси линейного лиганда, либо в плоскости плоского лиганда.

С этой точки зрения важно отметить, что стехиометрия многих, хотя и не всех, комплексов можно предсказать при помощи *правила инертного газа*. В соответствии с этим правилом число валентных электронов металла плюс число пар  $\sigma$ -электронов, предоставленных лигандом, должно равняться числу электронов в атоме, достигшем конфигурации инертного газа.

Позднее покажем, что это правило всего лишь феноменологически формулирует тенденцию атома металла наиболее полно использовать свои валентные орбитали  $nd$ ,  $(n+1)s$  и  $(n+1)p$  при образовании связей с лигандами. Несмотря на то что это правило часто оказывается полезным, когда речь идет о формулах новых соединений, особенно карбониллов, нитрозиллов и изонитриллов металлов или продуктов их замещения, тем не менее оно не претендует на абсолютную правильность. Правило инертного газа не выполняется уже в случае лигандов типа дипиридила и дитиоолефинов и, кроме того, имеет немало исключений даже среди карбониллов, таких, как  $V(CO)_6$  и устойчивые ионы  $[M(CO)_2(diphos)_2]^+$  ( $M=Mo, W$ )[1].

Соединения, которые будут здесь рассмотрены, в общем случае получают косвенными методами из других веществ, хотя иногда возможно прямое взаимодействие металла и лиганда [2].

Наибольшей реакционной способностью в этом смысле обладает никель, который соединяется непосредственно с  $CO$ ,  $CH_3PCl_2$  и 1,2-бис(диэтилфосфино)бензолом. С последним веществом реагируют также  $Co$  и  $Pd$ , а  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Rh$  и  $Ru$  вступают в реакцию с  $CO$ , но, за исключением  $Ni$  и  $Fe$ , эта реакция во всех случаях идет слишком медленно и не представляет практического интереса.

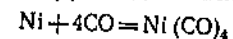
## КОМПЛЕКСЫ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Наиболее важным лигандом  $\pi$ -акцепторного типа является окись углерода. Многие комплексы окиси углерода очень интересны с точки зрения их строения, а также промышленного применения в каталитических и других реакциях. Карбонилы являются, пожалуй, единственным классом соединений, который известен для всех переходных металлов кроме  $Zr$  и  $Hf$ ; не исключено, что карбонилы и этих элементов будут синтезированы в дальнейшем.

### 27.1. Бинарные карбонилы металлов

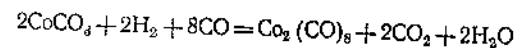
Наиболее важные бинарные карбонилы металлов вместе с указанием некоторых их свойств перечислены в табл. 27.1. Эти соединения представляют собой горючие жидкости или легко воспламеняющиеся твердые вещества; за редким исключением, они растворяются в неполярных органических растворителях. Карбонилы ванадия и кобальта довольно чувствительны к воздуху, остальные карбонилы на воздухе совершенно устойчивы, особенно карбонилы металлов VI группы и карбонилы рения. Жидкие карбонилы  $Fe(CO)_5$  и  $Ni(CO)_4$  следует хранить с осторожностью, так как они токсичны, а их пары образуют с воздухом взрывчатые смеси; они легко разлагаются под действием брома в органических растворителях.

**Получение.** Существует много разных методов получения карбониллов. Только тетракарбонил никеля и пентакарбонил железа можно получить непосредственным взаимодействием мелкоизмельченного металла с окисью углерода. Карбонил никеля можно получить при обычных температуре и давлении. Поскольку реакция



обратима, карбонил легко разлагается при нагревании, что можно использовать для получения очень чистого никеля. В настоящее время этот метод, который предложил Монд, открывший карбонил никеля, используют только на заводах в Южном Уэльсе. Пентакарбонил железа образуется только при повышенной температуре и давлении.

Дикобальтоктакарбонил получают при давлении 250—300 ат и температуре 120—200°



Другие бинарные карбонилы получают из галогенидов металлов. Общий метод заключается в том, что галогенид металла (обычно суспендированный в органическом растворителе, например в тетрагидрофуране) обрабатывают окисью углерода под давлением

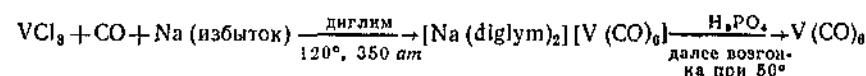
Таблица 27.1

Наиболее важные бинарные карбонилы<sup>а</sup>

Соединение	Цвет и форма	Т пл., °С	Примечания
$V(CO)_6$	Черные кристаллы	Разлагается при 70°; возгоняется в вакууме	Парамагнитен (1e), в растворе желто-оранжевый, с Na образует $V(CO)_6^-$
$Cr(CO)_6$ $Mo(CO)_6$ $W(CO)_6$ $Mn_2(CO)_{10}$	Бесцветные кристаллы Золотистые кристаллы	Возгоняются в вакууме 154—155; возгоняются в вакууме	Октаэдри, устойчивы на воздухе, растворяются в органических растворителях, разлагаются при 180—200° Медленно окисляется на воздухе, особенно в растворе При разрыве связи металл—металл (в присутствии Na в ТГФ) образуется зеленый $Mn(CO)_5^-$ ; с галогенами образует $Mn(CO)_5X$
$Re_2(CO)_{10}$	Бесцветные кристаллы	177; возгоняется в вакууме	Устойчив на воздухе, во всем остальном напоминает $Mn_2(CO)_{10}$ . Аналогичными свойствами обладает $Tc_2(CO)_{10}$
$Fe(CO)_5$	Желтая жидкость	—20; т. кип. 103°	При облучении ультрафиолетовым светом раствора в петролейном эфире образуется $Fe_3(CO)_{12}$
$Fe_2(CO)_9$	Бронзовые чешуйки, напоминающие слюду	Разлагается при 100°	Недустойчив, почти не растворяется в органических растворителях
$Fe_3(CO)_{12}$	Темно-зеленые кристаллы	Разлагается при ~140°; возгоняется в вакууме с разложением	Растворяется в органических растворителях, более реакционноспособен, чем $Fe(CO)_5$
$Co_2(CO)_8$	Оранжевые кристаллы	51; возгоняется в вакууме	Окисляется на воздухе, особенно в растворе; разлагается при плавлении до $Co_4(CO)_{12}$ (черные кристаллы, разлагаются при 60°)
$Ni(CO)_4$	Бесцветная жидкость	—25; т. кип. 43°	Токсичен, неприятный запах, легко загорается и легко разлагается до металла

<sup>а</sup> Хуже других изучены карбонилы  $Ru(CO)_5$  и  $Os(CO)_6$ . Рентгеноструктурное исследование показало, что описанные в литературе  $Os_2(CO)_8$  и  $Ru_2(CO)_8$  в действительности являются примерами с формулой  $[M(CO)_4]_2$ ; к числу других многоядерных карбониллов относятся  $Co_4(CO)_{12}$  и  $Re_4(CO)_{16}$ . Строение карбониллов  $Ir$  пока не изучено. Известно несколько смешанных карбониллов двух металлов, например  $(Co)_4MnRe(CO)_8$  и  $(Co)_4ReCo(CO)_8$ .

200—300 ат и температуре до 300° в присутствии восстановителя. Применяют самые разные восстановители — электроположительные металлы типа Na, Al или Mg, триалкилалюминий, медь или бензофеноннатрийкетил ( $Ph_2CONa$ ). Детальный механизм реакции не известен, но если восстановителем служит металлорганическое соединение, то, по-видимому, в качестве промежуточных веществ образуются неустойчивые органические производные переходного металла. Карбонил ванадия очень легко образуется по реакции



Карбонилы рения и технеция можно получить прямой реакцией при очень высоких давлениях CO и в присутствии гептоксидов или

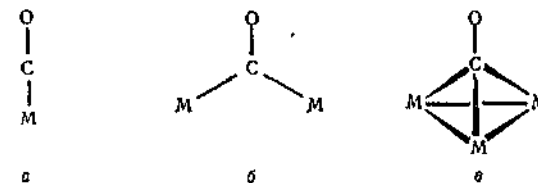


Рис. 27.1. Три типа связи металл — CO.

*a* — концевая группа CO; *b* — мостиковая группа CO, связывающая два атома металла; *c* — мостиковая группа CO, связывающая три атома металла. Линии различной толщины использованы в основном для наглядности и для обозначения обычного положения связей, но они не отражают порядка связей.

кальевой соли оксо-аниона. Поскольку в молекуле  $Fe(CO)_5$  окись углерода связана довольно лабильно, возможны реакции обмена. Так, взаимодействием  $Fe(CO)_5$  и галогенидов металлов можно получить карбонилы металлов VI группы.

Двухъядерный карбонил  $Fe_2(CO)_9$  образуется в виде бронзовых пластинок, напоминающих слюду, при фотоллизе  $Fe(CO)_5$ , растворенного в углеводородах. Зеленый  $Fe_3(CO)_{12}$  можно получить подкислением многоядерного карбонилат-аниона (см. далее), который в свою очередь получают из  $Fe(CO)_5$  под действием органических аминов типа триэтиламина.

Карбонилы с двумя атомами металлов получают методом, известным пока лишь для  $\pi-C_5H_5(CO)_3MoW(CO)_5\pi-C_5H_5$ , первого соединения этого типа, а именно взаимодействием карбонилгалогенида с натриевой солью карбонилат-аниона (см. дальнейшее обсуждение).

**Строение карбониллов металлов.** Известно, что молекула CO как структурный элемент может выполнять три разные функции, как это показано на рис. 27.1. Наиболее часто встречаются концевые группы CO; по-видимому, не вызывает сомнения тот факт, что они содержат



связи  $M-C$ , а не  $M-O$ , хотя прямые доказательства получены лишь в отдельных случаях. Для многих соединений точно доказано, что группы  $M-C-O$  имеют линейное строение. В многоядерных карбонилах довольно часто встречается кетонная или простая мостиковая группа  $CO$ . В некоторых соединениях была обнаружена мостиковая карбонильная группа  $CO$ , связанная не с двумя, а с тремя атомами металла (рис. 27.1, в). Связи металл — металл также имеют большое значение в строении многоядерных карбониллов, отдельные представители которых типичны для кластерных соединений.

Природа связи в карбонилах металлов будет рассмотрена подробно после описания их строения. Для установления структурных закономерностей необходимо рассмотреть один из аспектов вопроса о природе связи. Атомы металла имеют девять валентных орбиталей  $[nd^5, (n+1)s, (n+1)p^3]$  и при образовании связей стремятся использовать все свои орбитали. Не пытаясь описать истинное распределение электронов, а лишь ради простоты можно предположить, что в концевой группе  $MCO$  молекула  $CO$  отдает два электрона на пустую орбиталь атома металла. В то же время относительно мостиковой группы  $M(CO)M$  полагают, что каждая  $M-C$  связь образуется за счет одного электрона атома металла и одного электрона атома углерода. Так, в  $Fe(CO)_5$  для образования  $\sigma$ -связей  $Fe-C$  используется пять орбиталей, на которых располагаются электроны, принадлежащие группам  $CO$ . Остальные четыре орбитали заполняются электронами атома  $Fe$ , которые также участвуют в образовании  $\pi$ -связей. Поскольку концевые группы  $CO$  имеют пары электронов, то все одноядерные соединения  $M(CO)_n$  с атомами металла, имеющими нечетное число электронов (например,  $Mn$ ,  $Co$ ), должны содержать неспаренный электрон. Чтобы использовать этот электрон, один фрагмент  $M(CO)_n$  соединяется с другим и возникает связь металл — металл. Единственным исключением является  $V(CO)_6$ , поскольку в этом случае стерические факторы препятствуют димеризации. Приведенное рассуждение об использовании в связях всех валентных орбиталей атома металла по существу повторяет в иной форме упомянутое выше правило инертного газа.

**Одноядерные карбонилы.** Характерные соединения этого типа приведены в табл. 27.2 вместе с имеющимися данными об их строении. Среди этих карбониллов, их производных и изоэлектронных аналогов, например карбонилат-анионов, карбонилгалогенидов, нитрозиллов и т. д., которые будут рассмотрены ниже, встречаются три структурных типа: октаэдр, тригональная бипирамида и тетраэдр.

**Двухъядерные карбонилы.** Некоторые важные структуры этого типа приведены на рис. 27.2. Структура  $Mn_2(CO)_{10}$  обнаружена также у  $Tc_2(CO)_{10}$  и  $Re_2(CO)_{10}$ . Молекулы мономера удерживаются вместе лишь за счет связи металл — металл, поскольку в этой

Таблица 27.2

Строение одноядерных карбониллов

Соединение	Структура	Длина связи $M-C$ , Å <sup>a</sup>
$V(CO)_6$	Октаэдр?	—
$Cr(CO)_6$	Октаэдр	$1,92 \pm 0,04$
$Mo(CO)_6$	»	$2,06 \pm 0,02$ <sup>b</sup>
$W(CO)_6$	»	$2,06 \pm 0,04$ <sup>b</sup>
$Fe(CO)_5$	Тригональная бипирамида <sup>в</sup>	$1,797 \pm 0,015$ (аксиальная) $1,842 \pm 0,015$ (экваториальная)
$Ni(CO)_4$	Тетраэдр	$1,84 \pm 0,04$

<sup>a</sup> Указанные интервалы являются стандартными отклонениями; истинные значения в 70% случаев попадают в указанный интервал и в 99% случаев в три раза превышают его.

<sup>b</sup> См. [11] обсуждение  $Mo(CO)_6$ . Расстояние  $M-C$  для  $W(CO)_6$  определено еще менее надежно, чем указано в таблице.

<sup>в</sup> Дифракция электронов; Davis M. L., Hanson H. P., J. Phys. Chem., 69, 3405 (1965);  $C-O=1,136 \pm 0,003$  Å.

В этих работах также обсуждаются различия между аксиальными и экваториальными связями на основании теории МО.

структуре нет мостиковых групп  $CO$ . В противоположность этому в молекуле  $Fe_2(CO)_9$  имеются мостиковые группы  $CO$ , но есть и связь  $Fe-Fe$ , о чем свидетельствует отсутствие в молекуле неспаренных электронов и укороченное расстояние между атомами железа.  $Co_2(CO)_8$  в кристаллическом состоянии имеет такое же строение, как и  $Fe(CO)_5$ , с той лишь разницей, что мостиковых групп  $CO$  на одну меньше. Это объясняется тем, что два электрона, которые может предоставить мостиковая группа  $CO$ , теперь оказываются уже лишними, так как каждый атом  $Co$  содержит на один электрон больше, чем атом железа. Диамагнетизм молекулы  $Co_2(CO)_8$  и укороченное расстояние между атомами  $Co$  вновь свидетельствуют о наличии связи металл — металл.

Может показаться странным, почему молекулы  $M_2(CO)_{10}$  димеризуются без возникновения мостиковых групп, а молекула  $Co_2(CO)_8$  содержит мостики. Казалось бы, нет никакой веской причины, по которой мостиковая структура для первого соединения, скажем  $(OC)_4M(CO)_2M(CO)_4$  (со связью  $M-M$ ), была бы неустойчивой, так же как невозможно объяснить, почему не может существовать структура  $Co_2(CO)_8$  без мостиков, изображенная на рис. 27.2. Оказалось, что последняя структура, обладающая симметрией  $D_{3d}$ , действительно существует [3] и в растворе находится в равновесии с мостиковой. Более того, замещенные карбонилы кобальта  $Co_2(CO)_7(PPh_3)$  [4] и  $Co_2(CO)_6(PPh_3)_2$  [5], по-видимому, также имеют не мостиковую структуру, а являются производными незамещенного карбонила.

**Карбонилы, содержащие три и более ядер.** Для трехъядерных молекул можно предположить либо линейную, либо циклическую

структуру. Для  $\text{Os}_2(\text{CO})_{12}$  существование циклической ( $D_{3h}$ ) структуры без мостиковых групп не подвергается сомнению (рис. 27.3, а) [6]. Долгое время считали, что это соединение имеет формулу  $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ , однако до сих пор нет никаких доказательств того, что  $\text{Os}_2(\text{CO})_8$  реально существует, хотя это и не исключено. Карбонил  $\text{Ru}_2(\text{CO})_{12}$  аналогичен трехъядерному карбонилу осмия.

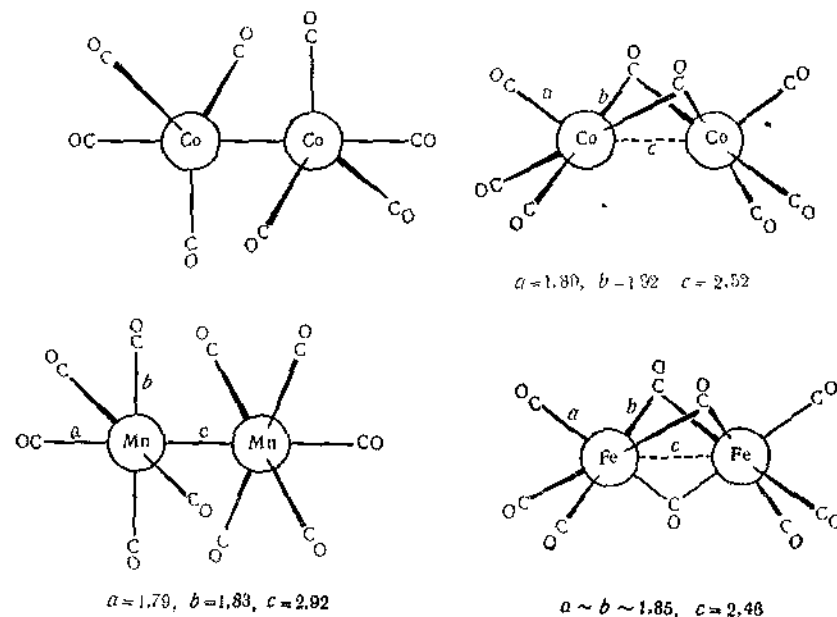


Рис. 27.2. Структуры некоторых двухъядерных карбониллов; кристаллическая структура  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  описана лишь недавно [Sumner G. G., King M. P., Alexander L. E., Acta Cryst., 17, 732 (1964)]. Следует отметить заторможенную конфигурацию (симметрия  $D_{4d}$ )  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (симметрия  $D_{3h}$ ). Структура  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в растворе, не содержащая мостиков, установлена на основании ИК-спектров.

Выяснение структуры  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  представляет собой сложную проблему. Вначале на основании ИК-спектров предполагали, что это соединение имеет линейное строение, и неполный рентгеноструктурный анализ, казалось, подтверждал это. В ходе дальнейшего рентгеноструктурного исследования выяснилось, что более вероятна циклическая структура, хотя четко локализовать группы CO не удалось. Работы последних лет показали, что результаты новых исследований ИК-спектров, а также мессбауэровского спектра (см. стр. 260) легче интерпретировать в рамках линейной модели. Несмотря на отсутствие полной уверенности, структура, предложенная

[7] по аналогии с известной структурой гидридокарбонилат-иона  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , по-видимому, согласуется со всеми имеющимися данными. Эти две структуры приведены на рис. 27.3, б и в. Обе они получаются из структуры  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  при замене одной мостиковой группы CO на группу *цис*- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ; в  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  вторая группа CO замещается симметрично расположенным атомом водорода (см. дальше). Обсуждаемая структура  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  согласуется с ИК-спектром твердого соединения, в котором обнаруживаются валентные колебания как мостиковых, так и немостиковых групп CO. Одно-

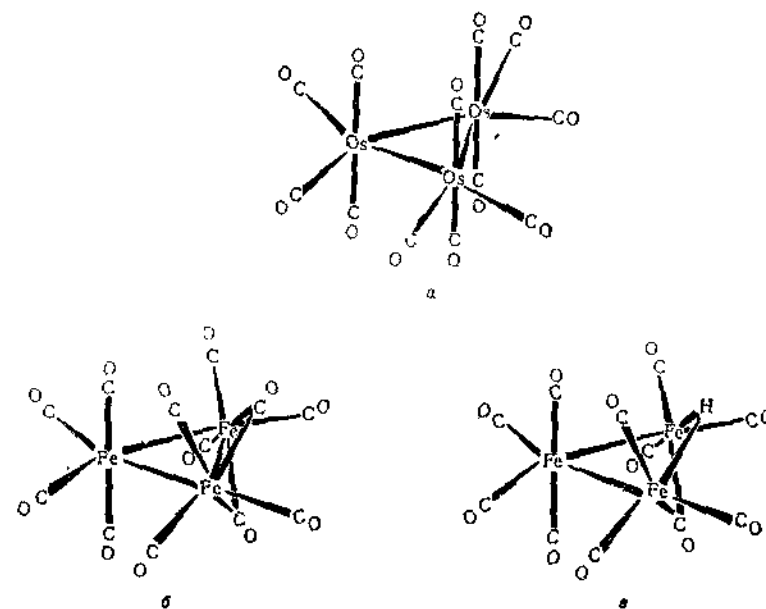


Рис. 27.3. а — трехъядерная структура  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ , изоморфного  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ; б — предполагаемая структура  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , основанная на аналогии со структурой в — аниона в молекуле  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ . Отметим, что как б, так и в можно считать производными  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ , которые образуются при замещении одной мостиковой группы CO на  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (первое соединение) и второй мостиковой группы CO на  $\text{H}^-$  (второе соединение).

временно она удовлетворяет и спектру Мессбауэра [8], в котором проявляется наличие двух типов атомов Fe; у двух атомов наблюдаются значительное квадрупольное расщепление и сдвиги, подобные тем, которые обнаруживаются в  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , а для третьего атома Fe величина расщепления мала, что можно было ожидать, считая, что этот атом находится в октаэдрическом окружении.

Кобальт образует четырехъядерный карбонил  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , в котором атомы CO расположены в вершинах тетраэдра. В кристалле [9a] имеются одна группа  $\text{Co}(\text{CO})_3$ , три группы  $\text{Co}(\text{CO})_2$  с кетонными мостиковыми группами CO по трем ребрам, в то время как инфракрасные спектры свидетельствуют о том, что в растворе [96] структура этого соединения имеет вид, показанный на рис. 27.4, а.

Родий образует многоядерный карбонил  $\text{Rh}_8(\text{CO})_{16}$ , структура которого приведена на рис. 27.4, б. Атомы Rh образуют октаэдр с двумя концевыми группами CO у каждого атома металла, а на четырех гранях октаэдра располагаются мостиковые группы CO, каж-

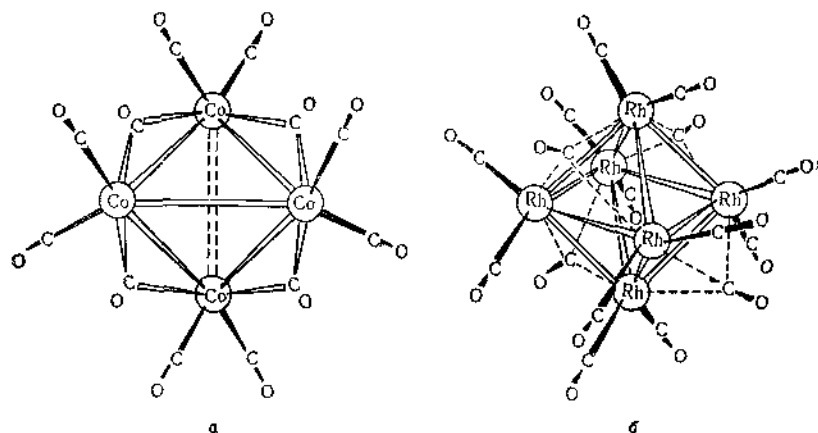


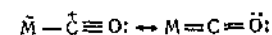
Рис. 27.4. а — структура (симметрия  $D_{2d}$ ), предложенная для  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  в растворе на основании данных ИК-спектров, б — структура  $\text{Rh}_8(\text{CO})_{16}$ , установленная при рентгеноструктурном исследовании.

дая из которых связывает три атома металла. Другой известный пример соединения с мостиковыми группами CO такого типа — это трехъядерный комплекс  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ; не исключено, что есть и другие карбонилы аналогичного строения, например  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CO})_2^+$ .

**Природа связи.** Прежде всего нуждается в объяснении тот факт, что тугоплавкие металлы с высокими значениями теплот атомизации ( $\sim 100$  ккал/моль) и инертная молекула (какой является CO) способны соединяться, образуя устойчивые молекулярные соединения. Особенно удивительно, что молекулы CO при этом сохраняют в известной мере индивидуальные особенности. Более того, известно, что молекула CO обладает очень небольшой льюисовской основностью (способностью проявлять донорные свойства).

Однако это нетрудно объяснить, если учесть кратный характер связи  $\text{M}-\text{CO}$ , о котором свидетельствуют многие данные, в том числе и полуколичественные.

Несмотря на то что связь  $\text{M}-\text{CO}$  можно описать при помощи резонансных структур 27.1а и 27.1б, более подробную, наглядную и,



27.1а

27.1б

вероятно, более строгую картину образования такой связи дает теория МО (см. стр. 141). В соответствии с методом МО связь  $\text{M}-\text{CO}$  образуется следующим образом. Прежде всего происходит перекрывание заполненной  $\sigma$ -орбитали углерода со свободной  $\sigma$ -орбиталью металла (донорно-акцепторная связь, рис. 27.5, а). Наряду с этим заполненная  $d\pi$ - или гибридная  $d\pi$ -орбиталь металла перекрывает

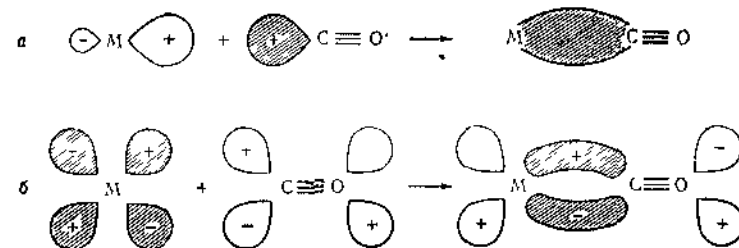


Рис. 27.5. а — образование  $\sigma$ -связи металл  $\leftarrow$  углерод за счет неподеленной пары атома С; б — образование  $\pi$ -связи металл  $\rightarrow$  углерод.

Во избежание путаницы остальные орбитали молекулы CO на схеме не показаны.

ется со свободной разрыхляющей  $d\pi$ -орбиталью молекулы окиси углерода (дативная связь, рис. 27.5, б). Образование обеих связей вызывает два параллельных эффекта: электроны металла смещаются в сторону орбиталей CO, благодаря чему молекула CO приобретает отрицательный заряд и, следовательно, возрастает основность  $\sigma$ -орбитали атома углерода. Одновременно происходит смещение электронов металла на  $\sigma$ -орбиталь CO, что снижает отрицательный заряд лиганда и увеличивает акцептирующую способность его  $\pi$ -орбиталей. Таким образом, образование  $\sigma$ -связи упрочняет  $\pi$ -связь, и наоборот. Можно отметить, что связь  $\text{M}-\text{C}$  имеет очень небольшой дипольный момент, около 0,5 D, что свидетельствует о ее малой полярности.

О кратности связи  $\text{M}-\text{CO}$  можно судить по межатомным расстояниям и колебательным спектрам. В соответствии с приведенной выше картиной образования связи возрастание дативного взаимодействия

М и СО сопровождается упрочением связи М—С и ослаблением связи С≡О. Следовательно, о кратности связей в карбонилах должно было бы свидетельствовать уменьшение расстояния М—С по сравнению с простой связью М—С и увеличение расстояния С—О по сравнению с тройной связью С≡О. В действительности межатомное расстояние С—О дает очень мало сведений о характере этой связи, так как в интересующих нас пределах кратности (2—3) межатомное расстояние С—О почти нечувствительно к порядку связи [11], как видно на рис. 4.3 (стр. 136, ч. 1). В самой окиси углерода длина связи равна 1,128 Å, тогда как в карбонилах металлов она составляет ~1,15 Å. Хотя при комплексообразовании межатомное расстояние изменяется в ожидаемую сторону, интервал таких изменений (~0,02 Å) слишком мал, чтобы можно было сделать определенные выводы о кратности связи в каждом отдельном случае. Более чувствительны к величине порядка связи (в пределах от 1 до 2) межатомные расстояния М—С, которые, вероятно, изменяются на 0,3—0,4 Å при изменении кратности связи на одну единицу. Поэтому следует ожидать, что данные о межатомных расстояниях М—С окажутся достаточно хорошим критерием для суждения о характере такой связи. К сожалению, очень трудно оценить длину простой связи М—С, так как нульвалентные металлы не образуют таких связей. Косвенные оценки — зачастую отнюдь не безупречные, хотя и дающие, по-видимому, разумные результаты — были произведены для Cr<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup> и других металлов. В соответствии с этими данными расстояния М—С в карбонилах на 0,15—0,30 Å короче, чем этого следовало бы ожидать для простой связи. Недавно [11] был предложен более непосредственный и надежный способ оценки расстояний М—С, который следует здесь привести.

Для оценки степени «укорочения» связи металл—углерод нужно измерить межатомное расстояние М—СО в молекуле, содержащей другую строго простую связь М—Х. Затем, зная величину ковалентного радиуса лиганда Х и приняв для ковалентного радиуса углерода в состоянии *sp*-гибридизации величину, равную 0,70 Å (возрастание *s*-характера по сравнению с *sp*<sup>3</sup>-состоянием приводит к уменьшению этого радиуса на ~0,07 Å), можно определить длину простой связи М—СО в данной молекуле и сравнить ее с наблюдаемым значением межатомного расстояния. К сожалению, в настоящее время имеется сравнительно мало экспериментальных данных. Проиллюстрируем указанную процедуру на примере структур, приведенных на рис. 27.6.

Из структуры Mo(dien)(CO)<sub>3</sub> найдем среднее расстояние Мо—N, которое равно длине простой связи Мо—N, так как у аминного атома N нет орбиталей, пригодных для образования π-связи. Вычитая из этой величины ковалентный радиус атома N в состоянии *sp*<sup>3</sup> (~0,70 Å) и прибавляя ковалентный радиус атома C в состоянии *sp*

(также 0,70 Å), находим, что длина простой связи Мо—С должна быть равна  $2,32 \pm 0,02$  Å. Наблюдаемая длина связи  $1,94 \pm 0,01$  Å свидетельствует о наличии сильного π-взаимодействия Мо—С. Аналогичным путем находим, что если в соединении (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> из значения расстояния Мо—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> вычесть 0,77 Å (радиус углерода в *sp*<sup>3</sup>-состоянии) и прибавить 0,70 Å, то длина простой связи Мо—СО окажется равной  $2,32 \pm 0,04$  Å. Экспериментальное значение равно  $1,97 \pm 0,03$  Å; следовательно, и в этом случае связь в значительной мере «укорочена» по сравнению с простой, что свидетель-

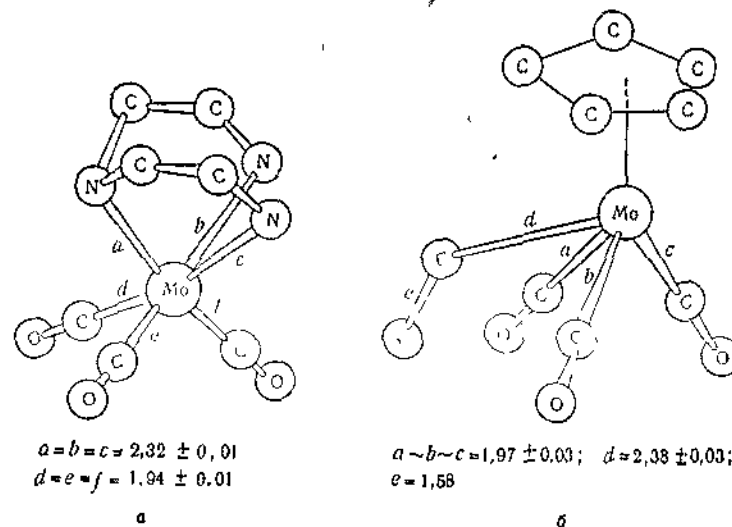


Рис. 27.6. Строение молекул: а — *cis*-Mo(dien)(CO)<sub>3</sub> и б — π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ([11] и Mason R., et al., Proc. Chem. Soc., 1963, 273).

ствует об образовании π-связи. Хорошее соответствие между числовыми значениями длины простой связи Мо—С, найденными в обоих случаях, свидетельствует о разумности предложенной процедуры.

По колебательным спектрам карбониллов металлов, которые будут здесь рассмотрены более подробно, можно непосредственно и даже полуколичественно оценить кратность связи М—С в карбонилах. Это легче всего сделать, анализируя частоты валентных колебаний связи СО, так как этим колебаниям отвечают интенсивные полосы поглощения, расположенные в области, где не имеется других полос. Полосы валентных колебаний связи МС непригодны для этой цели, так как они расположены в той же области спектра, где находятся полосы других колебаний, например деформационных колебаний М—С—О. Поэтому в этой области довольно трудно про-

известно отнесение частот и так называемые «валентные колебания М—С» в действительности не соответствует простому растяжению и сжатию связи М—С. Чтобы на основании сведений о колебаниях связи С—О судить о кратности связи М—С, нужно лишь предположить, что валентность углерода постоянна, так что возрастание порядка связи М—С сопровождается равным по величине уменьшением порядка связи С—О, что в свою очередь должно вызывать понижение частоты колебания С—О (см. стр. 134, ч. 1).

Полезные качественные выводы можно сделать непосредственным сравнением частоты валентного колебания С—О в карбонилах металлов и в самой молекуле СО. Частота такого колебания в молекуле окиси углерода равна  $2143\text{ см}^{-1}$ , а у концевых групп СО в нейтральных карбонилах металлов она имеет значение в пределах  $2125\text{—}1900\text{ см}^{-1}$ , что указывает на понижение порядка связи С—О при комплексообразовании. Более того, если в молекулу карбонила внести какие-либо изменения, которые будут способствовать усилению дативного взаимодействия М—С, то частота колебания С—О может понизиться еще больше. Так, если часть групп СО заместить лигандами с низкой или ничтожно малой способностью к акцептированию электронов, то оставшиеся группы СО смогут с большей легкостью акцептировать  $\pi$ -электроны металла и в большей степени понизят эффективный отрицательный заряд центрального атома. Например, частоты колебаний групп СО в  $\text{Co}(\text{CO})_6$  составляют  $\sim 2100$ ,  $\sim 2000$  и  $\sim 1985\text{ см}^{-1}$  (точные значения могут меняться в зависимости от агрегатного состояния и растворителя). При замене трех групп СО на молекулы аминов, неспособных к дативному взаимодействию, например в хромовом аналоге  $\text{Mo}(\text{dien})(\text{CO})_3$  (рис. 27.6), частоты валентных колебаний групп СО становятся равными  $\sim 1900$  и  $\sim 1760\text{ см}^{-1}$ . Аналогично переход от  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  к изоэлектронному аниону  $\text{V}(\text{CO})_6^-$ , в котором группы СО могут принять от атома металла больший отрицательный заряд, сопровождается понижением частоты от  $\sim 2000\text{ см}^{-1}$  [в  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ] до  $\sim 1860\text{ см}^{-1}$  в  $\text{V}(\text{CO})_6^-$ . Указанную зависимость хорошо иллюстрирует следующий ряд изоэлектронных комплексов (в скобках приведены частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) активных в ИК-спектре валентных колебаний групп (СО)):  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ( $\sim 2060$ );  $\text{Co}(\text{CO})_7^-$  ( $\sim 1890$ );  $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2-}$  ( $\sim 1790$ ). (Анионы — члены этого ряда — будут подробнее рассмотрены в следующем разделе.) С другой стороны, если переход электронов от атома металла на  $\pi$ -орбитали СО затруднен (например, если атом металла имеет положительный заряд), частота колебания СО *возрастает* в следующих случаях:

$\text{Mn}(\text{CO})_6^+ \sim 2090$	$\text{Mn}(\text{dien})(\text{CO})_3^+ \sim 2020, \sim 1900$
$\text{Cr}(\text{CO})_6 \sim 2000$	$\text{Cr}(\text{dien})(\text{CO})_3 \sim 1900, \sim 1760$
$\text{V}(\text{CO})_6^- \sim 1860$	

Чтобы при помощи частот колебаний полуколичественно оценить порядок  $\pi$ -связи М—С, необходимо провести приближенный динамический анализ валентных колебаний СО и найти силовые постоянные (стр. 135, ч. 1) связи СО. Хотя эта процедура и не очень сложна [12], ее выполнение требует знания некоторых принципов, которые не излагаются в настоящей книге и знакомство читателя с которыми не предполагается. Поэтому она будет лишь кратко проиллюстрирована без описания деталей.

В молекулах типа *цис*- $\text{ML}_3(\text{CO})_3$ , например в *цис*- $\text{Mo}(\text{dien})(\text{CO})_3$ , каждая группа СО вместе с *транс*-лигандом L взаимодействует с двумя занятыми  $d\pi$ -орбиталями металла, получая от них электроны. В гексакарбониле ( $\text{L}=\text{CO}$ ) каждая  $d\pi$ -орбиталь равномерно распределена между всеми шестью лигандами. Поскольку  $d\pi$ -орбиталей всего три (см. стр. 99) и на каждой находится по паре электронов, то при полном использовании всех  $d\pi$ -электронов каждая пара атомов М—С может быть связана максимум половиной  $\pi$ -связи. В случае если лиганд L неспособен акцептировать  $d\pi$ -электроны, на каждую из трех групп СО будет приходится дополнительно еще по 1/3 от трех пар  $d\pi$ -электронов, и если  $d\pi$ -электроны будут полностью вовлечены в дативное взаимодействие, то каждая пара атомов М—С будет связана целой  $\pi$ -связью. Таким образом, при условии полного участия  $d\pi$ -электронов в образовании  $\pi$ -связей полный порядок связи М—С в комплексах типа  $\text{M}(\text{CO})_6$  должен быть равен 1,5, а в *цис*- $\text{ML}_3(\text{CO})_3$  (где L — лиганд, не обладающий  $\pi$ -акцептирующими орбиталями, например атом азота в алифатическом амине) должен быть равен 2,0. Соответственно порядок связи СО в этих случаях будет равен 2,5 и 2,0. На основании данных для групп СО в органических молекулах можно установить, что изменение порядка связи СО на 0,5 сопровождается изменением силовой постоянной связи на  $\sim 3,4\text{ мдин/А}$ . Опытные данные показывают, что силовые постоянные связи СО в молекулах  $\text{M}(\text{dien})(\text{CO})_3$  на  $3,4 \pm 0,4\text{ мдин/А}$  меньше соответствующих силовых постоянных в молекуле  $\text{M}(\text{CO})_6$ . Это убедительно свидетельствует о значительном, если не о полном участии  $d\pi$ -электронов металла в образовании  $\pi$ -связи М—С.

**Инфракрасные спектры.** Вследствие легкости определения и интерпретации частот валентных колебаний СО анализ этих частот уже давно стал основным физическим средством исследования химии карбониллов металлов и их производных. Хотя для некоторых комплексов удастся снять спектр комбинационного рассеяния, по ценности не уступающий ИК-спектру, почти все данные о карбонилах металлов, за исключением отдельных простых молекул, были получены при помощи ИК-спектров.

Выше уже было сказано об использовании ИК-спектров для толкования и корреляции изменений в характере связи М—С.

Отметим также чисто эмпирические, но весьма важные аспекты применения ИК-спектров, такие, как контроль за ходом реакции при анализе примесей. Данные о колебаниях связей важны еще и в другом отношении — они позволяют сделать определенные выводы о строении молекулы. Это можно сделать двумя способами. Один из них основан на рассмотрении *областей частот*, в которых наблюдаются полосы поглощения, для другого важны *число и, до некоторой степени, относительные интенсивности* наблюдаемых полос.

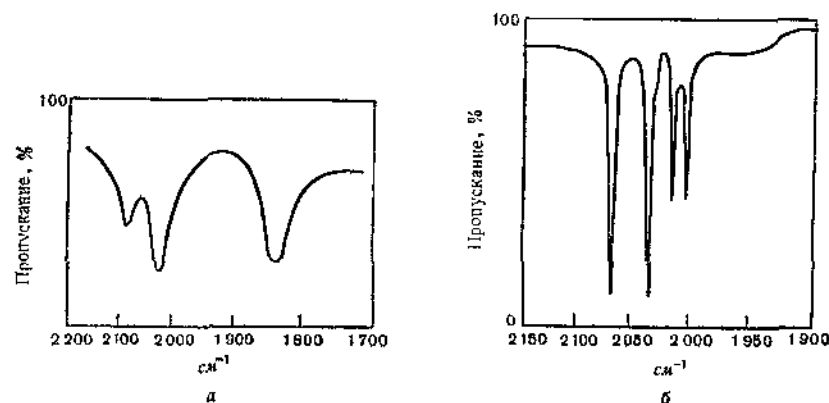


Рис. 27.7. ИК-спектры в области колебаний группы CO: а — твердого  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и б —  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  в растворе. Следует отметить очень узкие полосы в спектре раствора. Лучше всего снимать спектры в неполярном растворителе или в газовой фазе. [Спектры взяты из статьи Котона Ф. в сб. «Современная химия координационных соединений» под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, 1963, а также из работы Higgins D. K., Flitcroft N., Kaesz H. D., Inorg. Chem. 4, 166 (1965).]

Однако на частоту валентных колебаний CO оказывает влияние целый ряд факторов, поэтому при интерпретации этих частот следует проявлять *осторожность* и, как правило, контролировать результаты при помощи других независимых данных.

Особенно важно отметить, что частота валентных колебаний группы CO (а также NO в рассматриваемых далее нитрозильных комплексах) заметно зависит от растворителя [13]; поэтому желательно снимать спектры в неполярных растворителях, таких, как гексан.

Поскольку мостиковая группа CO подобна органической кетогруппе (в которой связь CO почти двойная), можно ожидать, что частота ее валентного колебания заметно понижена по сравнению с частотой концевой карбонильной группы в той же или в аналогичной молекуле и будет составлять  $1700\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, появление полосы в этой области может служить указанием на присутствие в молекуле кетонного мостика. Конечно, этот вывод можно

сделать лишь в том случае, если *известно*, что частота концевой группы CO не понижена за счет лигандов, неспособных к  $\pi$ -акцептированию электронов, или за счет отрицательного заряда на центральном атоме, как указывалось раньше. В качестве примера на рис. 27.7 приведены спектры  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ . Во втором соединении нет мостиковых групп (см. рис. 27.3, а), и в его спектре все четыре полосы CO находятся в области частот, характерных для концевых групп. В то же время у  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  две полосы расположены в области частот концевых групп, и одна полоса — в области частот мостиковых групп ( $\sim 1830\text{ см}^{-1}$  в твердом состоянии). Поскольку в этом случае нет оснований для сильного понижения частоты колебания концевых групп, то следует сделать вывод, что в комплексе имеется один или несколько кетонных мостиков, что, конечно, верно (см. рис. 27.2).

Часто удается сделать выводы о строении карбонила на основании анализа числа полос групп CO в ИК-спектре, хотя применение этого метода требует определенного опыта и осторожности в выводах. Прежде всего на основании физических и математических сведений о симметрии определяют, сколько полос валентных колебаний CO должно появиться в каждой из предполагаемых структур [14]\*. Затем сравнивают наблюдаемый спектр с теоретическим и отбрасывают структуры, для которых предсказание не соответствует опыту. В благоприятном случае может остаться только одна возможная структура. При этом следует помнить, что некоторые полосы поглощения могут оказаться довольно слабыми или могут накладываться одна на другую, и, конечно, среди прочих должна быть взята и истинная модель. Надежность таких выводов в значительной мере повышается, если, помимо числа полос, будут учтены хотя бы приблизительные значения силовых постоянных [14] и относительные интенсивности полос [15].

Проиллюстрируем указанную процедуру на примере *цис*- и *транс*-изомеров молекулы типа  $\text{ML}_2(\text{CO})_4$ . На рис. 27.8 схематически показаны валентные колебания групп CO и указано, какие из них могут проявиться в ИК-спектре, если учитывать только симметрию фрагмента  $\text{M}(\text{CO})_4$ . В случае  $\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  удастся выделить оба изомера. Спектр одного из них содержит четыре полосы ( $2016$ ,  $1915$ ,  $1900$  и  $1890\text{ см}^{-1}$ ) — это *цис*-изомер, спектр второго имеет всего одну интенсивную полосу ( $1890\text{ см}^{-1}$ ) — это *транс*-изомер.

Отметим, что в случае, когда группы CO разделены двумя атомами тяжелого металла, можно ожидать, что валентные колебания связей C—O в соседних группах  $\text{M}(\text{CO})_4$  не будут заметно взаимодействовать между собой. Поэтому в спектре  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  должно

\* Эта процедура описана, например, в книге К. Накамото «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений», «Мир», 1966.

быть четыре полосы как и в случае *цис*- $ML_2(CO)_4$ , что согласуется с опытом (см. рис. 27.7).

Хорошим примером применения указанной процедуры служит работа, в которой при помощи ИК-спектра [9] было установлено расположение групп CO в  $Co_2(CO)_8$  (рис. 27.4, а).

Наконец, нужно указать очень простой случай с двумя группами CO (или NO) в октаэдрической молекуле. Если группы находятся в *транс*-положении одна к другой, то в ИК-спектре должна быть только одна полоса (например, у *транс*- $[Cr(CO)_2(diphos)_2]$  [11],

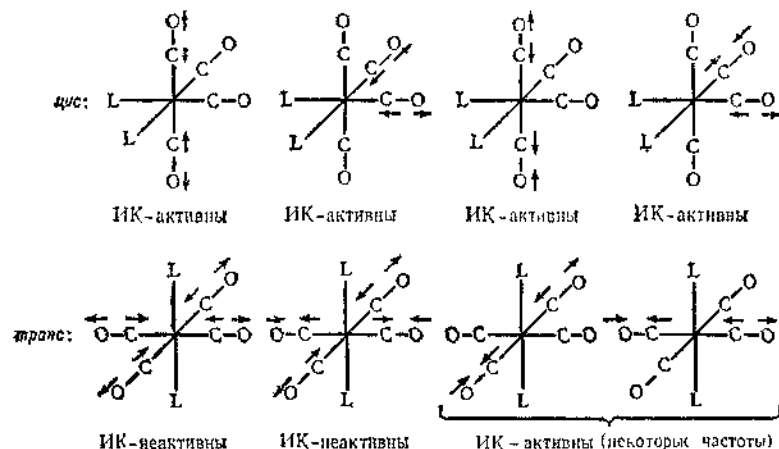


Рис. 27.8. Упрощенная схема валентных колебаний группы CO в молекулах *цис*- и *транс*- $ML_2(CO)_4$ . В случае *цис*-изомера все четыре типа колебаний различны и приводят к поглощению в ИК-области. У *транс*-изомера два колебания эквивалентны и соответствуют одной частоте (вырожденное колебание); только одно из них приводит к поглощению в ИК-области.

отвечающая антисимметрично-связанным валентным колебаниям двух групп CO; для *цис*-комплекса (например, *цис*- $M(NO)_2L_2$  [116]) в ИК-спектре активны как симметричные, так и антисимметричные комбинации колебаний, благодаря чему появляются две интенсивные полосы поглощения.

**Реакции.** Карбонилы металлов столь многочисленны, а разнообразие их реакций настолько велико, что здесь можно упомянуть лишь некоторые из них. На рис. 27.9 приведены схемы превращений двух типичных карбонилы —  $Mo(CO)_6$  и  $Fe(CO)_5$ , которые дают некоторое представление об этой обширной области неорганической химии. В последующих главах будут приведены другие примеры.

Наибольшее значение имеют реакции карбонилы, в которых группы CO замещаются другими лигандами. Таким лигандом может служить молекула, обладающая донорными и в той или иной степе-

ни акцепторными свойствами, например  $PX_3$ ,  $PR_3$ ,  $P(OR)_3$ ,  $SR_2$ ,  $NR_3$ ,  $OR_2$ ,  $RNC$  и т. д.; это может быть также молекула ненасыщенного органического соединения, такого, как бензол или циклопентадиен. Комплексы с лигандами второго типа будут описаны в следующей главе.

Второй важный тип реакций карбонилы — это взаимодействие их с основаниями (например, с  $OH^-$ ,  $H^-$ ,  $NH_2^-$ ), приводящее к образованию карбонилат-анионов. Такие анионы рассмотрены в следующем разделе.

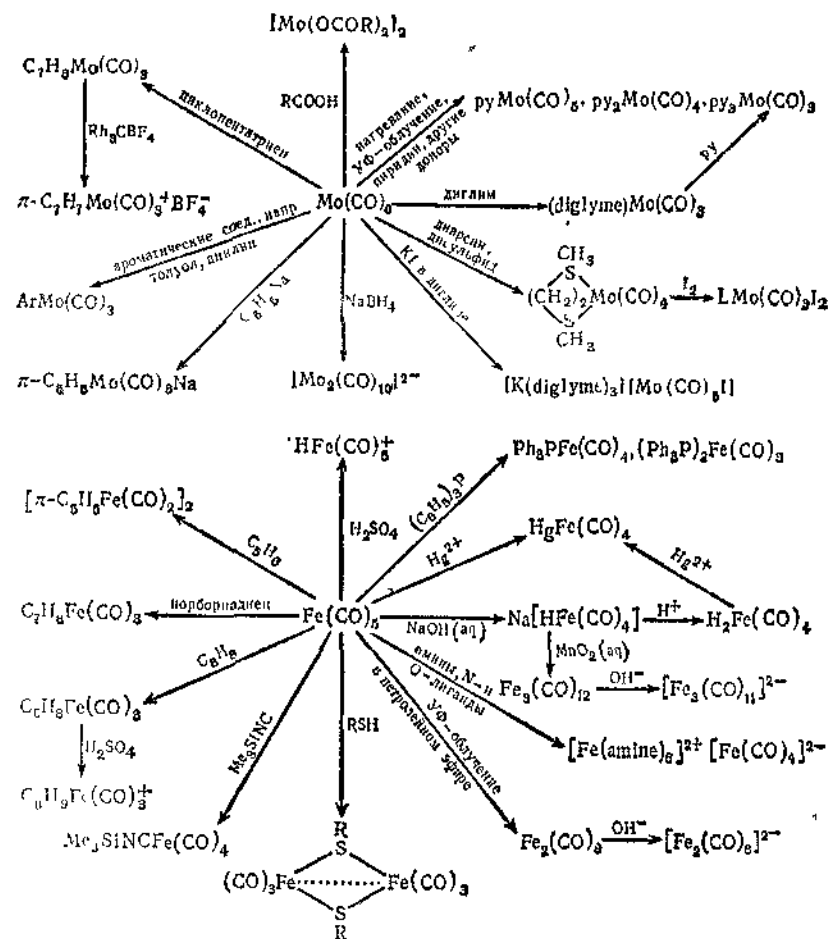


Рис. 27.9. Некоторые реакции карбонилы молибдена и железа.



Многие реакции замещения под действием лигандов  $\pi$ -кислотного типа протекают как обычные термические реакции (некоторые карбонилы с малой реакционной способностью требуют применения высоких температур, вплоть до 200°); иногда удобнее воспользоваться фотохимическими методами [17], так как в некоторых случаях замещение легко протекает при облучении светом. Так, термическая реакция  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с трифенилфосфином или с трифениларсином (L) дает смесь разных продуктов, тогда как при фотохимической реакции можно легко получить  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$  [18]. В обычных условиях карбонил марганца и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$  не вступают ни в какие реакции замещения, а при освещении первый из них реагирует с  $\text{PR}_3$ , превращаясь в  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]_2$  [19]. Очень быстро протекают фотохимические реакции образования ацетиленовых или олефиновых комплексов из  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{W}(\text{CO})_6$  [20]; полагают, что инициаторами в этих реакциях служат радикалы типа  $\text{M}(\text{CO})_5$ . При облучении растворы гексакарбониллов Cr, Mo и W в различных растворителях приобретают светло-желтую окраску даже в отсутствие других лигандов. Установлено, что карбонилы металлов в смеси с галогенсодержащими органическими соединениями типа  $\text{CCl}_4$  могут служить инициаторами свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата и других мономеров [21].

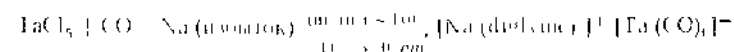
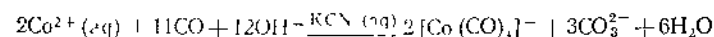
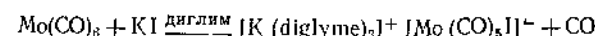
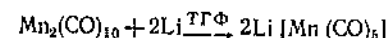
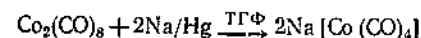
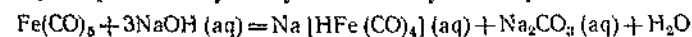
В работах по изучению кинетики и механизма реакций карбониллов в основном рассматривали реакции обмена групп CO [22]. Как правило, эти реакции протекают по механизму  $S_N1$ , хотя известны и некоторые исключения. Как и следует ожидать для реакции, скорость которой определяется стадией диссоциации, можно найти соотношение между порядком  $\pi$ -связи  $\text{M}-\text{C}$  и скоростью обмена (или в общем случае реакционной способностью по отношению к реакции обмена). Так, для кинетики обмена CO с карбонилгалогенидами марганца  $\text{XMn}(\text{CO})_5$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) характерны две особенности: 1) Четыре группы CO всегда обмениваются быстрее, чем пятая. Это нетрудно понять, если учесть, что группа CO в *транс*-положении к лиганду X связана с центральным атомом более прочной  $\pi$ -связью, чем остальные группы, поскольку галоген является значительно более слабым акцептором, чем CO. 2) Общая скорость обмена уменьшается в последовательности  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , что соответствует порядку уменьшения электроотрицательности в ряду этих лигандов. Естественно, что в той же последовательности понижается эффективный положительный заряд центрального атома, а следовательно, возрастает и порядок  $\pi$ -связи  $\text{M}-\text{C}$ .

## 27.2. Карбонилат-анионы и карбонилгидриды

Как впервые показал Гибер, автор многочисленных работ по химии карбониллов, пентакарбонил железа растворяется

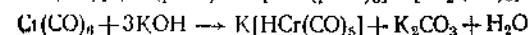
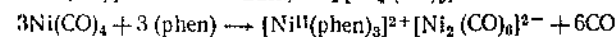
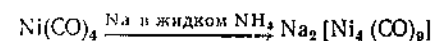
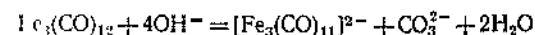
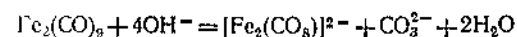
в водной щелочи, образуя желтый раствор, содержащий ионы  $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ . При подкислении из такого раствора выделяется термически неустойчивый газ состава  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Позднее карбонилат-анионы были получены для большинства карбониллов. Некоторые из них при действии кислоты не образуют гидридов; однако эта реакция характерна для карбонилатов Mn, Re, Fe и Co.

Карбонилат-анионы получают разными способами: они образуются при обработке карбониллов водными или спиртовыми растворами щелочей, аминов, сульфоксидов или других lyonсовских оснований, при расщеплении натрием связи металл — металл, а в особых случаях при кипячении карбонила с солями в эфирном растворе. Примерами могут служить следующие реакции:



Подобно бинарным карбонилам, карбонилат-анионы подчиняются правилу достройки электронной оболочки до конфигурации ближайшего инертного газа; поэтому их стехиометрический состав нетрудно предсказать. Карбонилат-анионы обычно довольно легко окисляются на воздухе; их соли со щелочными металлами хорошо растворяются в воде; из такого раствора карбонилат-анион можно осадить в виде соли с крупным катионом, таким, как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  или  $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ .

Кроме одноядерных, известны различные многоядерные карбонилат-анионы, хотя строение некоторых из них окончательно не установлено. Подробно изучены карбонилат-анионы железа [23]. Обычно такие ионы получают действием водного раствора щелочи или lyonсовского основания на бинарный карбонил либо иными способами, например

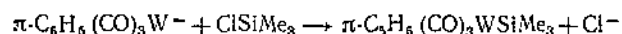
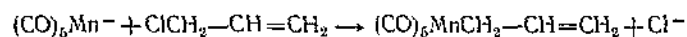




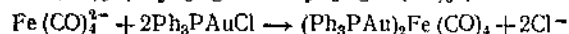
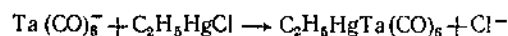
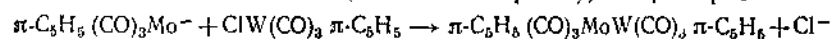
Структуры этих анионов, вероятно, близки структурам соответствующих многоядерных карбониллов, но, за исключением рассмотренного выше аниона  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , они до сих пор не изучены. Было показано, что ион  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  имеет структуру с концевыми группами CO и связью металл — металл [ср. с  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ].

Двухъядерные карбонилат-анионы металлов VI группы  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$  и карбонилат марганца [24]  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2]^{2-}$  изоэлектронны карбонилу  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  и, судя по ИК-спектру, имеют такую же структуру без мостиковых групп CO.

Наиболее важная общая реакция карбонилат-анионов [а также тесно связанных с ними ионов типа  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ ] — это реакция с галогенидами общей формулы  $\text{RX}$ . Группа R может быть алкилом или арилом, и несколько примеров этого рода будет рассмотрено в следующей главе; R может также быть такой группой, как  $\text{R}'_3\text{Si}$ ,  $\text{R}'_3\text{P}$ ,  $\text{R}'_3\text{S}$  и т.д. Такие реакции обычно проводят в тетрагидрофуране, хорошо растворяющем натриевые соли карбонилатов. Указанные галогениды вступают в реакцию, конечно, не с любым карбонилатом, но таким способом удается получать весьма разнообразные продукты. Ниже приведено два типичных примера:

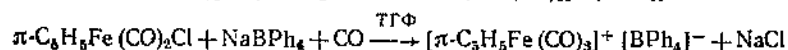
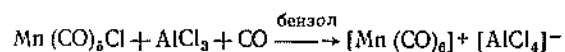


Особым случаем такой реакции является взаимодействие карбонилата с галогенсодержащим соединением другого переходного (или неперегородного) металла; при этом получают соединения со связью металл — металл (см. также стр. 39), например [25]



Много новых соединений было получено при реакции карбонилат-анионов (в частности,  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ ) с производными As, Sb, Bi, Sn, Pb, Tl и др. Типичные соединения имеют состав  $\text{PbFe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{As}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  или  $\text{SbFe}_2(\text{CO})_8$ ; помимо чисто умозрительных предположений, об их структуре и химических свойствах до сих пор ничего не известно.

Наконец, здесь же следует упомянуть о карбонилат-катионах, которые образуются в результате реакции типа



Как правило, такие ионы известны только в виде солей со сравнительно крупным анионом.

**Карбонилгидриды.** В некоторых случаях удается выделить гидрид, соответствующий карбонилат-аниону. Основные свойства некоторых из них перечислены в табл. 27.3.

Таблица 27.3

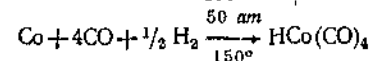
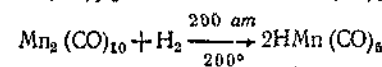
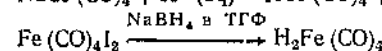
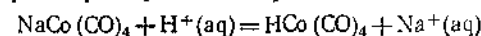
Свойства некоторых карбонилгидридов

Соединение	Внешний вид	Т. пл., °C	Частота колебательного колебания $\text{M—H}$ , $\text{см}^{-1}$	Значение $\tau^a$	Примечания
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	Бесцветная жидкость	—25	1783	17.5	Устойчивая жидкость при 25°; слабая кислота
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	Желтая жидкость, пары бесцветны	—70	?	21.1	При температуре —10° разлагается на $\text{H}_2$ и красный $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$
$\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{11}$	Темно-красная жидкость	—	?	25	—
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	Желтая жидкость, пары бесцветны	—26	~1934	20	При температуре выше 10° разлагается на $\text{H}_2$ и $\text{Co}(\text{CO})_4$
$\text{HW}(\text{CO})_5(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$	Желтая кристаллическая масса	61	1851	17	Устойчивый при нагревании, но в вакууме разлагается на $\text{H}_2$ и $\text{W}(\text{CO})_6$
$\text{HFe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2^+$	Желтое	—	?	17.6	Соединение при пропускании $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $(\text{PPh}_3)_2$ в $\text{H}_2\text{SO}_4$

<sup>a</sup> Величина  $\tau$  означает положение линии протона в спектре ЯМР высокого разрешения (в миллионных долях, м.д.) по отношению к тетраметилсилану, принятому за 10,00.

Вообще карбонилгидриды — сравнительно неустойчивые соединения. Их можно получить подкислением щелочного раствора карбонилат-аниона, а также некоторыми другими способами.

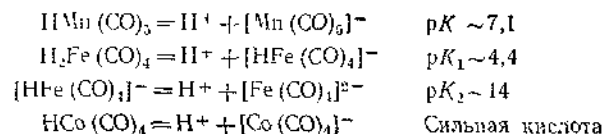
Вот некоторые примеры таких реакций:



Карбонилгидриды железа и кобальта представляют собой устойчивые при низких температурах твердые или жидкие вещества бледно-желтого цвета, которые начинают разлагаться в жидком состоянии при температуре выше соответственно —10 и —20°. Они более устойчивы в газообразном состоянии, особенно в смеси с оксидом

углерода. Оба вещества обладают отвратительным запахом и легко окисляются на воздухе. Карбонилгидрид марганца  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  значительно устойчивее.

Карбонилгидриды слабо растворимы в воде, но в водном растворе они проявляют кислотные свойства, диссоциируя на протон и карбонилат-анион:



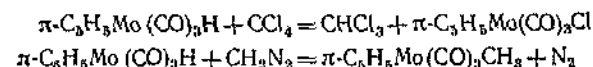
На основании данных по дифракции электронов давно известно, что в гидридах  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  и  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  группы CO расположены вокруг атома металла почти точно в вершинах тетраэдра. Однако до последнего времени никак не удавалось выяснить расположение атомов водорода. Данные ИК-спектров не подтверждают предположение о том, что атом водорода связан с углеродом или с кислородом. Линии протонов в спектре ЯМР сдвинуты в область необычно высоких полей, что указывает на наличие связи металл — водород. Наконец, серьезным доводом в пользу того, что атомы водорода связаны непосредственно с атомом металла, является очень большое различие в значениях последовательных констант диссоциации  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  в водном растворе (ср. со значениями  $K_1$  и  $K_2$  для  $\text{H}_2\text{S}$ ). Несмотря на то что строение карбонилгидридов до сих пор окончательно не установлено, этот вопрос заметно прояснился после того, как стало известно, что водород весьма склонен к образованию гидридных комплексов с переходными элементами (см. стр. 18, ч. 2); интересные сведения в этом отношении также дало частичное исследование структуры  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ . Как оказалось, пять групп CO расположены приблизительно в пяти вершинах октаэдра; предполагают, что атом водорода находится в шестой его вершине [26]. Таким образом,  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  можно рассматривать как гидридный комплекс, построенный аналогично соединениям типа  $\text{XMn}(\text{CO})_5$  ( $X$  — ацил, алкил, галоген). Предполагают также [27], что  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  представляет собой октаэдрическую молекулу, в которой атомы H находятся в *цис*-положениях. Это предположение согласуется со всеми известными в настоящее время данными, хотя оно ни разу не было прямо подтверждено; но если оно справедливо, то результаты указанной выше работы, проведенной методом электронной дифракции, следует считать ошибочными (что отнюдь не исключено).

Карбонилгидриды, в частности  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  и  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , отличаются от всех других гидридных комплексов одной удивительной особенностью — способностью проявлять кислотные свойства. На первый взгляд совершенно непонятно, каким образом соединение,

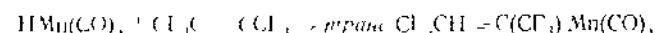
содержащее гидридный водород  $\text{H}^-$ , диссоциирует в воде с образованием протона  $\text{H}^+$ . Однако это кажущееся противоречие нетрудно объяснить, если учесть очень большую устойчивость образующегося при такой диссоциации карбонилат-аниона (по сравнению с соответствующим карбонилат-катионом).

Как у всех гидридных комплексов, у карбонилгидридов в ИК-спектре проявляется четкая полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием  $\text{M}-\text{H}$ , а линии протонов в спектре ЯМР находятся в области очень высоких значений  $\tau$  (см. табл. 27.3).

Карбонилгидриды вступают в различные реакции, в которых они либо присоединяются к молекуле реагента, либо передают ей атом водорода, например



Они способны также присоединяться по кратным связям, давая соединения с  $\sigma$ -связью металл — углерод (см. стр. 190), например



Аналогичное присоединение  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  к молекуле олефина происходит в одной из стадий каталитической реакции гидроформилирования олефинов, применяемой для получения альдегидов (см. стр. 196).

Карбонилгидриды, соответствующие более сложным карбонилат-анионам, например  $\text{Ni}_4(\text{CO})_{13}^-$  или  $\text{Mo}_3(\text{CO})_{11}^-$ , не выделены.

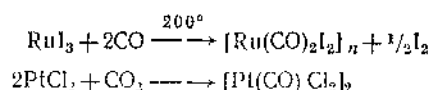
В настоящее время имеются сведения о структуре не только упомянутого иона  $[\text{HFe}_2(\text{CO})_{11}]^-$ , но также и о некоторых других гидридных комплексах. В соединениях  $\text{HMn}_3(\text{CO})_{10}(\text{BH}_3)_2$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-}\mu\text{PMe}_2\text{-}\mu\text{HMo}(\text{CO})_3\text{-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $[\text{HM}_2(\text{CO})_{10}]^-$  ( $M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) и  $\text{Re}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_3$ , подобно  $[\text{HFe}_2(\text{CO})_{11}]^-$ , по-видимому, есть симметрично расположенные мостиковые атомы водорода. Такие связи можно описать при помощи трехцентровых молекулярных орбиталей, как и в случае бороводородов (стр. 101, ч. 2). Ион  $[\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}]^-$ , по-видимому, содержит линейную группировку  $\text{Cr}-\text{H}-\text{Cr}$  [28a].

Первые сведения [28b] об ассоциации атома водорода с двумя атомами металла дали результаты исследования ЯМР-спектров протонированных комплексов  $[\text{HM}_2(\text{CO})_6(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}$ ). Но хотя эти данные можно истолковать как свидетельство наличия мостиковых атомов водорода, они не противоречат также и предположению о быстром межмолекулярном обмене атомов H между атомами металла.

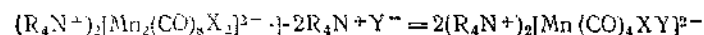
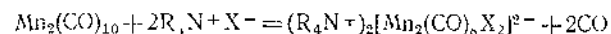
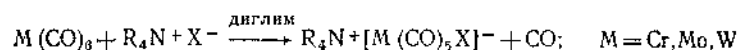
### 27.3. Карбонилгалогениды и родственные им соединения

Карбонилгалогениды состава  $M_x(CO)_yX_z$  известны для большинства элементов, способных образовывать бинарные карбонилы, а также для Pd, Pt и Au, не образующих бинарных карбонилы; существуют также карбонилгалогенидные комплексы  $Cu^I$  и  $Ag^I$ .

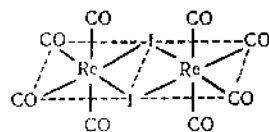
Карбонилгалогениды обычно получают непосредственным взаимодействием галогенида металла с окисью углерода, обычно под высоким давлением. В некоторых случаях применяют реакцию расщепления многоядерного карбонила под действием элементарного галогена, например



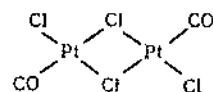
Некоторые примеры карбонилгалогенидов и их свойства приведены в табл. 27.4. Известны также анионы карбонилгалогенидов. Они часто образуются при взаимодействии ионных галогенидов с карбонилами металлов или с замещенными карбонилами



Структуру карбонилгалогенидов определить несложно; если они димерны или полимерны, мостики всегда образуются из атомов галогена, а не из карбонильных групп, например в 27.I и 27.II. Галогенные мостики под действием большого числа различных донорных лигандов, таких, как пиридин, замещенные фосфины, изоцианиды и т. д., разрушаются. Конечно, разрушение галогенных мостиков может происходить под действием донорных лигандов не только в ряду карбонилгалогенидов; эта реакция характерна и для других



27. I



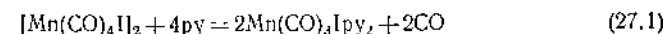
27. II

Таблица 27.4

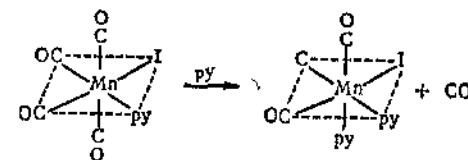
Некоторые примеры карбонилгалогенидов, изоцианидов, а также комплексов с замещенными фосфинами и арсинами

Соединение	Внешний вид	Т. пл., °C	Примечания
$Mn(CO)_5Cl$	Бледно желтые кристаллы	Возгоняется	В органических растворителях при 120° теряет CO; группа CO может быть замещена пиридином и т. д.
$[Re(CO)_4Cl]_2$	Бесцветные кристаллы	Разлагается при >250°	Хлорные мостики разрушаются донорными лигандами или CO (под давлением)
$[Ru(CO)_4I]_n$	Оранжевый порошок	Устойчиво при >200°	Галогенные мостики разрушаются под действием других лигандов
$[Pt(CO)Cl]_2$	Желтые кристаллы	195; возгоняется	Гидролизуетея $H_2O$ ; $PCl_5$ замещает группу CO
$Cr(CNPh)_3$ $[Mn(CNCH_2)_2]I$ $Co(CO)NO(CNC, H_3)_2$	Красные кристаллы Бесцветные иглы Оранжево-красные кристаллы	156 } 263 } 156 }	Устойчивы на воздухе; растворимы в бензоле
$RuCl_2(CNCH_3)_4$	Желто-зеленые кристаллы		
$Ni(PCI_3)_4$	Желтые кристаллы	Разлагается при >200°	Растворимо в бензоле; устойчиво в сухом воздухе
$Ni(PF_6)_4$	Бесцветная жидкость	-55; т. кип. 70.7	Напоминает $Ni(CO)_4$ , устойчиво к $H_2O$
$Fe(CO)_5(PPh_3)_2$	Желтые кристаллы	Разлагается при >265°	Протоциируется в конц. $H_2SO_4$
$Mn(CO)_5Cl(AsPh_3)_2$	Желтые кристаллы	Разлагается при >200°	Октаэдр; устойчиво на воздухе
$Mo[\sigma-C_6H_5(PEt_3)_2]_2$	Черно-красные иглы	236	Очень хорошо растворяется в петролейном эфире; окисляется на воздухе

соединений с галогенными мостиками, например для олефиновых комплексов (см. стр. 189). В качестве примера можно привести реакцию



Вначале в реакции (27.1) образуется комплекс 27.III, но реакция идет дальше и в конечном счете приводит к



27. III

27. IV

продукту 27 IV. Это происходит потому, что в соединении 27.III две группы CO находятся в *транс*-положениях одна к другой и конкурируют за обладание связывающими  $\pi$ -орбиталями металла. Поэтому в присутствии любого донорного лиганда типа азота, фосфора или мышьяка, *неспособного к столь сильному дативному  $\pi$ -взаимодействию*, одна из *транс*-групп CO будет замещаться. Отсюда следует, что в образующемся комплексе должны появиться две молекулы *причина* (или другого лиганда) в *цис*-положении друг к другу. Таким способ лабильзации лиганда, находящегося в определенном стереохимическом положении, уже рассматривали ранее под названием *транс-влияния* (см. стр. 206, ч. I). Следует еще отметить, что в отношении к дальнейшему замещению групп CO комплексе 27.IV три вершины октаэдра заняты лигандами, почти неспособными к  $\pi$ -взаимодействию, так что отрицательный заряд центрального атома может быть теперь делокализован только между тремя оставшимися группами CO. Теперь эти группы могут целиком использовать  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  орбитали металла для образования  $\pi$ -связей, поэтому связь металл — углерод в соединении типа 27 IV будет наиболее прочной.

Наконец, интересно отметить, что, хотя карбонил никеля  $Ni(CO)_4$  существует, соответствующие карбонилы палладия и платины неизвестны; с другой стороны, существуют карбонилгалогениды  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$ , а  $Ni^{II}$  не образует карбонилгалогенидов (однако известны замещенные фосфиногалогениды  $Ni^{II}$ ). Причина этих различий, по видимому, заключается в электронном строении этих металлов ( $Ni$ ,  $d^8s^2$ ,  $Pd$ ,  $d^{10}$ ,  $Pt$ ,  $d^9s$ ) и в разных значениях энергии протитирования, существенной для образования комплексов в состояниях окисления нуль и два. Вероятно,  $Ni^0$  образует  $\pi$ -связи легче, чем  $Pd^0$  или  $Pt^0$ , в свою очередь  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$  легче образуют  $\pi$ -связи, чем  $Ni^{II}$ . Однако соединения типа  $M(PF_3)_4$  ( $M=Ni, Pt, Pd$ ) известны для всех трех металлов, а для платины получены и такие комплексы, как  $PtCO(PPh_3)_3$  и  $Pt_3(CO)_4(PMe_2Ph)_9$  (см. разд. 30 и 4).

## КОМПЛЕКСЫ С ДРУГИМИ $\pi$ -АКЦЕПТОРАМИ

### 27.4. Комплексы с изоцианидами

Изоцианидные комплексы можно получить из карбониллов реакцией прямого замещения или другими способами. Некоторые примеры таких комплексов приведены в табл. 27.5.

Вообще изоцианиды являются, по-видимому, более сильными  $\sigma$ -донорами, чем CO, они образуют различные комплексы, такие, как  $[Ag(CNR)_4]^+$ ,  $[Fe(CNR)_6]^{2+}$  или  $[Mn(CNR)_6]^{2+}$ , в которых

Таблица 27.5

Понижение частот валентных колебаний групп CO и CN в ряду аналогичных соединений по сравнению с частотами колебаний свободных молекул CO и  $CNAr^a$

Молекула <sup>b</sup>	$\Delta\nu$ , $cm^{-1}$ (для нормальных колебаний)		
$Cr(CO)_6$	43	123	160
$Cr(CNAr)_6$	68	140	185
$Ni(CO)_4$	15	106	
$Ni(CNAr)_4$	70	125	

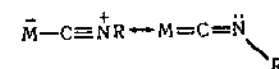
<sup>a</sup>  $Ar=C_6H_5$  или  $n-C_4H_9OC_6H_5$ .

<sup>b</sup> Данные для изоцианидов взяты из работы Cotton F. A., Zingales L., J. Am. Chem. Soc., 83, 351 (1961).

$\pi$ -связь не имеет особого значения; в случае CO такие производные неизвестны. Однако изоцианиды способны к сильному дативному  $\pi$ -взаимодействию с атомами металла в низших состояниях окисления. Качественно об этом свидетельствует образование соединений типа  $Cr(CNR)_6$  и  $Ni(CNR)_4$ , аналогичных карбонилам, а количественно в этом можно убедиться, сравнивая колебательные частоты групп CO и CN. Как видно из табл. 27.5, образование комплексов  $Cr(CNAr)_6$  и  $Ni(CNAr)_4$  сопровождается понижением частоты колебания группы CN, величина которой больше, чем для группы CO при образовании комплексов с теми же металлами. Хотя такой подход нельзя считать строго количественным, данные по частоте колебаний все же указывают на то, что акцепторная способность изоцианидов по крайней мере соизмерима с акцепторной способностью группы CO. К аналогичному выводу приводят результаты других исследований ИК-спектров [29].

Еще одним указанием на наличие сильного дативного взаимодействия в изоцианидных комплексах является изменение расстояния  $[30] Co-C$  в комплексе  $Co^I [Co(CNCH_3)_5]^+$ ; среднее значение его (1,87 Å) минимум на 0,17 Å (а возможно, даже на 0,25 Å) короче длины простой связи  $Co-C$ , что свидетельствует о величине порядка связи 1,5—2,0.

Так же как и в случае карбониллов, дативную связь с изоцианидом можно описать в терминах метода ВС при помощи резонансных гибридов типа



В рамках метода МО ее можно представить как результат оттягивания электронов от  $d\pi$ -орбиталей металла на  $p\pi^*$ -орбитали группы CN. Однако разные методы приводят здесь к разным результатам: в случае резонансного гибрида угол CNR должен отклоняться от  $180^\circ$ , в случае метода МО линейная конфигурация группы CNR не должна искажаться при комплексообразовании. На одном примере было показано [30], что невозмущенная межмолекулярными силами цепь  $\text{Co}-\text{C}-\text{N}-\text{C}$  практически линейна даже при наличии сильного дативного взаимодействия, о котором свидетельствует укороченное расстояние  $\text{Co}-\text{C}$ . Этот результат является хорошим доводом в пользу метода МО. Было также показано, что электронные спектры карбониллов металлов можно удачно интерпретировать на основе теории МО [31].

Для изонитрильных комплексов не характерно образование мостиков из групп CNR, однако недавно получено [32] соединение с таким мостиком  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ .

## 27.5. Комплексы с донорными группами, содержащими азот, фосфор, и с другими аналогичными лигандами

Переходные металлы образуют комплексы с самыми разнообразными соединениями трехвалентного фосфора, мышьяка и, в меньшей степени, сурьмы и висмута; в эту же категорию можно включить производные  $\text{R}_2\text{S}$ . Некоторые примеры подобного рода приведены в табл. 27.4. Указанные донорные молекулы, естественно, являются сильными кислотами Льюиса и могут образовывать комплексы с такими акцепторами, как  $\text{BR}_3$ , в которых нет  $d$ -орбиталей. Однако у атомов донора имеются пустые  $d\pi$ -орбитали, благодаря чему за счет акцептирования электронов этими орбиталями становится возможным дативное взаимодействие, как показано на рис. 27.10.

Степень дативного взаимодействия зависит от индивидуальных свойств атома-донора и от электроотрицательности связанных с ним

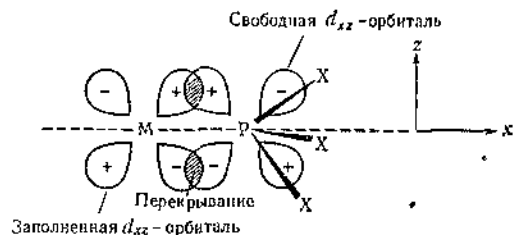


Рис. 27.10. Схема, иллюстрирующая дативное взаимодействие между заполненной  $d$ -орбиталью металла и свободной  $3d$ -орбиталью фосфора в лигандах типа  $\text{PX}_3$ ; за ось  $z$  принята линия, соединяющая атомы металла и фосфора. Такое же перекрывание с участием  $d_{yz}$ -орбиталей происходит в плоскости  $yz$ .

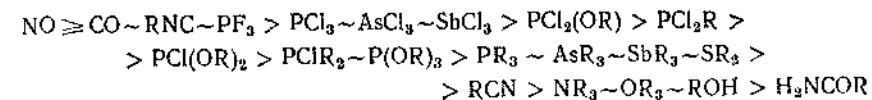
Соединение	$\text{cm}^{-1}$		
	2100	1900	1700
$\text{py}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$\text{dien Cr}(\text{CO})_3$		1	1
$\text{dien Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$\text{dien W}(\text{CO})_3$		1	1
$\text{dien Mn}(\text{CO})_3\text{I}$	1	1	
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$(\text{Ph}_3\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$(\text{PCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1	1	
$(\text{AsCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1	1	
$(\text{SbCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1	1	
$(\text{PCl}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1	1	
$(\text{PhPCl}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$(\text{Ph}_2\text{PCl})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$		1	1

ИК-спектры в области частот валентных колебаний карбонильной группы

Рис. 27.11. Таблица ИК-спектров различных замещенных карбониллов (Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1959, 2325).

групп. На рис. 27.11 приведены некоторые данные ИК-спектров, иллюстрирующие это положение. Легко заметить, что аналогичные соединения с  $\text{PX}_3$ ,  $\text{AsX}_3$  и  $\text{SbX}_3$  мало различаются между собой, в то время как лиганды, содержащие атом азота, у которого нет  $\pi$ -орбиталей, приводят к значительному понижению частоты колебаний CO. Влияние электроотрицательности наглядно проявляется на примере ряда соединений типа  $\text{L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ , где L меняется от  $\text{PCl}_3$  до  $\text{PPh}_3$ .

На основании данных, приведенных на рис. 27.11, а также данных других работ [38] различные лиганды можно расположить в ряд по их способности к  $\pi$ -акцептированию:



Расположение лигандов в этом ряду можно до некоторой степени подтвердить количественно на основании приближенных значений силовых постоянных связи CO в соединениях, где разные лиганды конкурируют с группой CO за обладание  $d\pi$ -электронами [12]. Так, полуколичественная оценка показывает, что по своей  $\pi$ -акцепторной способности группа  $PF_3$  почти эквивалентна группам CO и RNC, а трихлориды лишь немного менее активны в этом отношении.

Молекулы CO и RNC с металлами в нульвалентных состояниях образуют комплексы, не содержащие других лигандов. Можно полагать, что лиганды, обладающие аналогичными  $\pi$ -акцепторными свойствами, будут также образовывать такие соединения; в действительности это так. Чаще всего это соединения никеля. По чисто кинетическим (а не термодинамическим) причинам такие комплексы удобнее всего получать с никелем, который отличается высокой реакционной способностью по отношению к указанным лигандам. Известны соединения  $NiL_4$ , где  $L=PF_3$ ,  $PCl_3$ ,  $P(OCN)_3$ ,  $PCl_2C_6H_5$  и т. д. При восстановлении соединений металлов из более высоких состояний окисления натриевым производным нафталина [34] были получены аналоги карбониллов  $M(CO)_6$  типа  $ML_6$ , где  $L=PF_3$  или дифосфины; такие же комплексы получены при взаимодействии дибензолхрома и дибензолмолибдена [35a] с  $PF_3$ . Однако в наиболее распространенных соединениях с такими лигандами содержится одна или несколько групп CO.

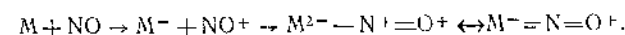
Триалкил- и триарилфосфиновые и арсиновые комплексы особенно характерны для металлов платиновой группы, а также для рения и некоторых других элементов второго и третьего ряда переходных элементов, в частности для производных  $Mo(CO)_6$  [35b]. В дальнейшем рассмотрим подробнее многочисленные примеры таких соединений. Среди них особенно интересны соединения типа  $(R_3P)_4M^+X^-$ , где  $X=H$ ,  $Cl$ ,  $CH_3$  и т. д.

Известно, что анион  $SnCl_3^-$  может играть роль лиганда [30], хотя подобные комплексы известны пока лишь только для платиновых металлов:  $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ ,  $[Rh_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$ ,  $[RhCOCl(SnCl_3)_2]^{2-}$  и т. д. По-видимому,  $SnCl_3^-$  является довольно слабым  $\sigma$ -донором, но сравнительно сильной  $\pi$ -кислотой за счет вакантных  $5d$ -орбиталей олова. Этот лиганд проявляет значительное *транс*-влияние [36, 37] (см. разд. 30.И.1). Нейтральная молекула  $SbCl_3$  также способна вступать в комплексы, замещая группы CO, например, в  $Fe(CO)_5$ ; она, однако, не образует комплексов с платиновыми металлами. Отрицательный заряд иона  $SnCl_3^-$ , вероятно, способствует увеличению протяженности орбиталей, за счет чего достигается более эффективное перекрывание с орбиталями более крупных атомов.

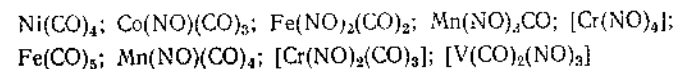
## 27.6. Комплексы с окисью азота

Большое сходство между молекулами окиси азота и окиси углерода проявляется в способности к комплексообразованию с переходными металлами и в неспособности образовывать соединения с простыми акцепторами или с атомами неперегородных металлов. Однако в отличие от окиси углерода молекула NO имеет дополнительный электрон на разрыхляющей  $\pi$ -орбитали, благодаря чему NO легко его отдает и превращается в однозарядный положительный ион нитрозония  $NO^+$  (стр. 178, ч. 2); прочность связи N—O при этом заметно возрастает, о чем свидетельствует увеличение частоты колебания N—O от  $1878\text{ см}^{-1}$  в свободной молекуле до  $2200\text{—}2300\text{ см}^{-1}$  в солях нитрозония.

Комплексы, которые можно рассматривать как производные иона нитрозония. Большинство комплексов окиси азота лучше всего рассматривать как соединения, образующиеся за счет дативного взаимодействия M—N между ионом нитрозония ( $NO^+$ ) и атомом металла аналогично дативной связи M—C в карбонилах. Однако поскольку вначале имеется нейтральная молекула NO, то прежде всего необходимо формально перенести один электрон от окиси азота к атому металла, понизив его валентность на одну единицу:



Таким образом, если молекулы CO,  $PR_3$  и др. считают двухэлектронными донорами, то молекулу NO следует рассматривать формально как трехэлектронный донор; если это учесть, то к соединениям NO можно также применять правило о достройке электронной оболочки до конфигурации ближайшего инертного газа. Это правило хорошо подтверждается на примере смешанных карбонил-нитрозильных комплексов. Существует два ряда одноядерных комплексов, производных  $Ni(CO)_4$  и  $Fe(CO)_5$ :



Соединения, заключенные в квадратные скобки, до сих пор не получены. Интересно отметить, что производные марганца встречаются в обоих рядах. К числу других соединений, состав которых можно объяснить так же, относятся  $V(NO)(CO)_5$  и  $Mn_2(NO)_2(CO)_7$ , причем второе из них, вероятно, является аналогом  $Fe_2(CO)_9$  и построено как  $(NO)(CO)_2Mn(CO)_3Mn(CO)_2(NO)$ .

Характерная особенность смешанных карбонил-нитрозильных комплексов заключается в том, что при взаимодействии с фосфином, амином или изонитрилом замещению в них всегда подвер-

гаются группа CO. Это в какой-то мере служит доказательством большей прочности связи  $M-NO$  по сравнению со связью  $M-CO$ .

Структурные данные и ИК-спектры этих соединений полностью подтверждают этот вывод. В типичных нейтральных молекулах частота колебания NO понижена на  $300-500\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой такого же колебания в  $NO^+$ , тогда как частота колебаний группы CO при комплексообразовании (в виде концевой группы) в сравнимых условиях понижается всего лишь на  $100-300\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, расстояние  $Fe-NO$  в некоторых соединениях составляет  $1,57-1,67\text{ Å}$ , в то время как расстояние  $Fe-CO$  обычно бывает равным  $1,70-1,90\text{ Å}$ .

Частоты колебаний  $N-O$ -группы в комплексах лежат в интервале от  $\sim 1580$  до  $\sim 1900\text{ см}^{-1}$ . Частота колебания свободной молекулы NO приходится на середину этого интервала. Это позволяет предположить, что дативное взаимодействие возвращает каждой группе NO в среднем приблизительно по одному электрону. В ряду ионов  $[Fe(CN)_5NO]^{4-}$ ,  $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ ,  $[V(CN)_5NO]^{5-}$  наблюдается такое же явление, как и в случае карбонилат-анионов: возрастание отрицательного заряда сопровождается усилением дативного взаимодействия, в результате чего частота колебания  $N-O$  понижается. Для указанных комплексов эта частота равна соответственно  $1944$ ,  $1730$  и  $1575\text{ см}^{-1}$ .

Структурные исследования по карбонилнитрозилам показали, что группировка  $M-N-O$  является почти точно линейной. Линейность этой группировки строго доказана данными микроволновых спектров в случае  $\pi-C_5H_5NiNO$ ; в ионе  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  отклонения от линейности, если они и есть, не превышают нескольких градусов. Однако вопрос о том, является ли эта группировка вообще всегда линейной, окончательно не решен; есть отдельные сообщения о наблюдаемых отклонениях от линейности. Довольно надежно доказан заметный изгиб связей  $M-N-O$  в случае соединений  $(NO)_4Fe_2S_2Et_2$  и  $\pi-C_5H_5CrCl(NO)_2$  [38]. При интерпретации ЭПР-спектра комплекса  $[Cr(CN)_5NO]^{2-}$  была постулирована нелинейность группы  $Cr-N-O$ , однако прямых доказательств в этом случае нет. В одной рентгеноструктурной работе по нитрозильным комплексам сообщалось, что угол  $Ru-N-O$  равен  $\sim 150^\circ$ , однако эта работа проведена очень неточно\*.

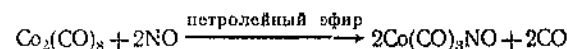
Известно большое число соединений, которые можно рассматривать как комплексы с ионом  $NO^+$ ; некоторые из них приведены в табл. 27.6. Такие комплексы получают разными способами. Простейший из них — непосредственное замещение CO или иных групп

Таблица 27.6

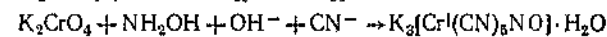
Некоторые комплексы с окисью азота ( $NO^+$ )

Соединение	Внешний вид	Т пл, °C	Примечания
$Mn(NO)_5CO$	Зеленое твердое вещество или жидкость	27	Неустойчиво на воздухе, растворимо в органических растворителях
$Co(CO)_5NO$	Красно-коричневая жидкость	$-1$ ; т. кип. 49	Частота $N-O$ $1832\text{ см}^{-1}$
$\pi-C_5H_5NiNO$	Красная жидкость	$-41$ ; г. кип. 144 при 715 мм рт. ст.	Частота $N-O$ $1820\text{ см}^{-1}$
$[Rh(NO)_2Cl]_2$ (или 4)	Черное твердое вещество		Частоты $N-O$ 1703, $1605\text{ см}^{-1}$ , нерастворимо в $H_2O$ , содержит галогенные мостики
$K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$	Красные кристаллы		Так называемый нитропруссид, растворим в воде, частота $N-O$ $1944\text{ см}^{-1}$ ; $OH^-$ превращает NO в $NO_2$
$K_5[V(CN)_5NO] \cdot H_2O$	Оранжевые кристаллы		Растворимо в воде, частота $N-O$ $1575\text{ см}^{-1}$
$[Pt(NO)_2Fe(CN)_5]_2$	Красные кристаллы		Красная соль Руссена (этиловый эфир)

при действии газообразной окиси азота, например



Нитрозилгалогениды, подобно карбонилгалогенидам, можно получать непосредственным взаимодействием галогенида металла с газообразной окисью. В некоторых случаях в качестве источника NO используют нитриты, гидроксилламин или NOCl, например

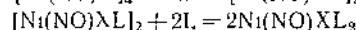
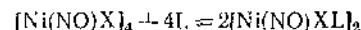
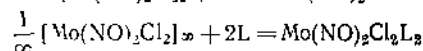
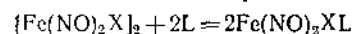


Некоторые комплексы с окисью азота заслуживают особого внимания.

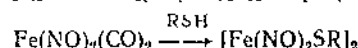
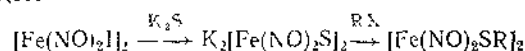
**Нитрозилгалогениды.** Эти соединения особенно характерны для Fe, Co и Ni. Получены также нитрозилгалогениды V, Mn, Mo, W, Pd, Pt, Os, Rh, Ir и Cu. Как правило, это полимеры с галогенными

\* См., однако, обзор в канд. диссертации Т.С. Ходашевой, ИОНХ АН СССР.—  
Прим. ред.

мостиками, способные реагировать с донорными молекулами типа фосфитов, фосфинов или аминов с образованием мономеров. Структурных данных по этим комплексам очень мало. Ниже приведены примеры типичных соединений и их реакций:



**Соли Руссена и их эфиры.** Известно большое число соединений, часто очень сложного состава, содержащих группы NO и серу. Наиболее известными из них являются два ряда солей Руссена: красные и черные соли, а также их эфиры. Красные диамагнитные соли  $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]_2$  можно получить несколькими способами: их эфиры получают либо непосредственно, либо обработкой соли алкилгалогенидом



Структура этилового эфира показана на рис. 27.12, а. В состав черных солей входит анион  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]^{-}$ , структура которого приведена на рис. 27.12, б. Очень короткие расстояния Fe—N (1,57 и 1,67 Å) свидетельствуют о наличии прочной связи железа с азотом. Для объяснения диамагнетизма, структуры и спектров этих любопытных комплексов было высказано предположение о существовании сильно делокализованных молекулярных орбиталей. Известно также, что карбонильные аналоги эфира красной соли, например комплекс  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ , имеют такую же структуру [386]. В соединении  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}]_2$  обнаружен [39]  $\mu$ -дитиомостик, т. е. S—S-мостик, симметрично связанный с двумя группами  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Ось связи S—S расположена в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей атомы железа; таким образом, здесь имеется «изогнутая» связь Fe—Fe. Такая структура несколько напоминает структуру комплексов с мостиковыми ацетиленовыми группами, например  $(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})\text{Co}(\text{CO})_3$  (см. стр. 185).

**Нитрозилцианиды.** В основном это комплексы типа  $[\text{M}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{n-}$ . Выяснению электронного строения этих соединений посвящено несколько теоретических работ, а также изучены их магнитные свойства и спектры. Многие результаты отмечают очень сильное л-взаимодействие M—NO. Однако при более подробном рассмотрении электронного строения таких комплексов возникли недоразумения. В соответствии с последними данными [40а] энергия внешних электронных уровней в этих соединениях

изменяется в последовательности:  $(d_{xz}, d_{yz}) < d_{xy} < \pi^*\text{NO} < d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$ .

Судя по ЭПР-спектрам [40б], комплексы  $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]^{3-}$  ( $\text{L}=\text{CN}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) должны иметь электронную конфигурацию

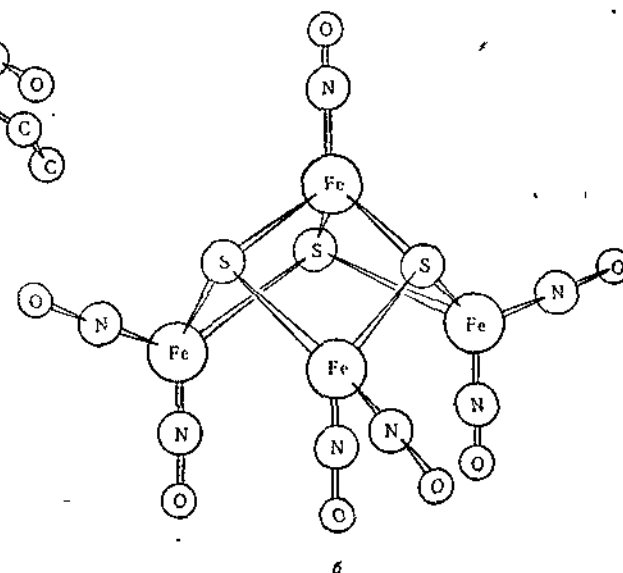
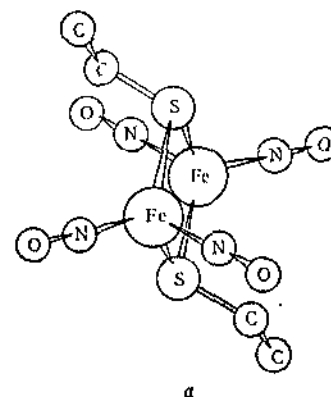


Рис. 27.12. Структуры: а — этилового эфира красной соли Руссена, б — аниона черной соли Руссена.

$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^1$ , представляя собой пример соединений с  $\text{NO}^+$  (хотя здесь должно быть значительное дативное взаимодействие, и так называемый  $\pi^*\text{NO}$ -уровень в заметной степени приобретает характер  $d$ -орбитали). В то же время соединение  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$ , по-видимому, имеет электронную конфигурацию  $(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2 (\pi^*\text{NO})^1$ , т. е. его следует рассматривать как комплекс двухвалентного железа с радикалом NO, а не как комплекс  $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{NO}^+$  (см. ниже). В табл. 27.7 приведено несколько примеров соединений типа  $[\text{M}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{n-}$  и предполагаемое для них электронное строение. Комплексы с анионом  $\text{NO}^-$  будут рассмотрены ниже.

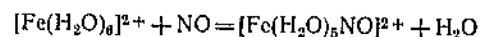


Таблица 27.7

Некоторые комплексы типа  $[M(NO)(CN)_5]^{n-}$  и предполагаемое электронное строение

Формальное строение	Заполнение внешних орбиталей	Примеры, $M(n)$
$d^5-NO^+$	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^1$	$Cr^{III}, Mn^{II}$
$d^6-NO^+$	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2$	$V^{V}, Mn^{III}, Fe^{II}$
$d^6-NO^-$	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2 (\pi^*NO)^1$	$Fe^{III}$
$d^8-NO^-$	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2 (\pi^*NO)^2$	$Co^{III}$

**Нитрозильные комплексы в реакции коричневого кольца.** Природа этих классических нитрозильных комплексов, впервые обнаруженных Пристли в 1790 г. и издавна применяющихся в качестве аналитической пробы на нитраты, до сих пор неясна. Эти соединения можно получать непосредственным взаимодействием водных растворов соли двухвалентного железа с окисью азота



Эта реакция обратима, и для нее была измерена константа равновесия. Окись азота легко удаляется из водного раствора комплекса в токе инертного газа. ИК-спектр этого соединения подтверждает наличие координированной группы  $NO^+$  (полоса при  $1745\text{ см}^{-1}$ ); измеренная величина магнитной восприимчивости соответствует магнитному моменту, равному  $3,90\text{ м.в.}$  Единственное объяснение этих данных заключается в том, что соединение представляет собой высокоспиновый октаэдрический комплекс с конфигурацией  $d^7$ , в котором группа  $NO$  отдает железу три электрона, т. е. формально это соединение одновалентного железа  $Fe^I$ ,  $[Fe^I(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ . Коричневая окраска обусловлена полосой переноса заряда в системе  $Fe-N-O$ .

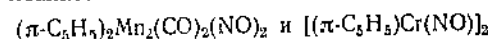
Очень много исключительно устойчивых нитрозильных комплексов образует рутений (см. разд. 30.Е.1).

**Другие типы нитрозильных комплексов.** В предыдущем разделе уже было рассмотрено несколько примеров соединений, в которых группу  $NO$  можно формально считать катионом  $NO^+$ .

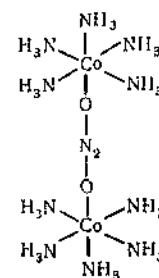
Строение таких комплексов можно описать и другим способом. Не исключено, что при комплексообразовании электрон с самого начала остается на разрыхляющей орбитали  $NO$  и лишь принимает участие в образовании донорно-акцепторной связи  $M-N-O$ ; поскольку молекула  $NO$  парамагнитна, то в таком комплексе группа  $NO$  должна также иметь неспаренный электрон. Известно всего два

случая, когда это, по-видимому, происходит на самом деле: это уже рассмотренный ион  $[Fe(NO)(CN)_5]^{3-}$  и нитрозильный комплекс гема; спектр ЭПР второго комплекса показывает, что неспаренный электрон в основном находится у группы  $NO$ .

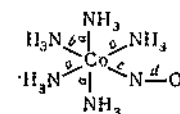
Мостиковые группы  $CO$  встречаются довольно часто; известен по крайней мере один комплекс с мостиковой группой  $RNC$ , но до сих пор не обнаружено ни одного соединения с мостиковой группой  $NO$ . Правда, косвенные данные позволили высказать предположение, что мостик  $NO$  существует в  $(\pi-C_5H_5)_2Mn_2(NO)_3$ ; недавно [42] наличие таких же мостиков было постулировано в случае двух аналогичных комплексов:



Наконец, следует рассмотреть возможный случай, когда атом металла отдает электрон молекуле  $NO$ , превращая ее в анион  $NO^-$ , который является обычным анионным лигандом, т. е. донором пары электронов. Одно время считали, что ион  $NO^-$  вообще может существовать самостоятельно, но в настоящее время известно, что в соединениях « $M^I NO$ », например « $NaNO$ », такого иона нет [43]. По-видимому, в состав таких соединений входит гипонитрит-ион  $(ONNO)^{2-}$ . Производными иона  $NO^-$  считали комплексы  $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$  и  $[Co(NO)(CN)_5]^{3-}$ . Первое из этих соединений давно известно в виде двух изомеров (красного и черного), и неоднократно предпринимались попытки установить их строение. Сейчас установлено [44], что красный изомер димерен и содержит ион  $(ONNO)^{2-}$ , расположенный между двумя атомами  $Co$  (27.V).



27.V



$a \sim 1,95$   $d \sim 1,26$  или  $\sim 1,41$   
 $b \sim 2,29$   $\angle N-Co-N \sim 90^\circ$   
 $c \sim 2,01$   $\angle Co-N-O \sim 180^\circ$

27.VI

Черный изомер мономерен и имеет структуру 27.VI. Однако такая структура позволяет объяснить далеко не все особенности этого комплекса, если считать, что он образован ионами  $NO^-$  и  $Co^{III}$  [45]. Межатомное расстояние  $Co-NO$  разумно согласуется с ожидаемой длиной связи между  $Co^{3+}$  и  $NO^-$ , но диамагнетизм этого соединения трудно согласовать с линейностью цепи  $Co-N-O$ . В случае

такой линейной структуры орбиталь  $\pi^*NO$  должна быть дважды вырожденной и занята двумя неспаренными электронами (как в молекуле  $O_2$ ). Величина межатомного расстояния  $N-O$  определена очень неточно (два измерения дали два разных результата), поэтому ее очень трудно обсуждать. В случае иона  $O_2^+$  (изоэлектронного  $NO$ ) введение одного электрона сопровождается увеличением расстояния  $O-O$  всего лишь на 0,09 Å (см. стр. 208, ч. 2). Поскольку длина связи в свободной молекуле  $NO$  составляет 1,14 Å, то можно ожидать, что в ионе  $NO^+$  она возрастет до 1,23 Å, что, разумеется, весьма нестрого. Наконец, следует отметить, что межатомное расстояние  $Co-N$ , в *транс* положении по отношению к  $NO$  также неожиданно велико, хотя в какой-то мере это можно объяснить сильным *транс*-влиянием группы  $NO$ . Учитывая, что в цитируемой работе использовали двойниковые (и возможно, сильно искаженные) кристаллы, по-видимому, следует сделать вывод, что приведенная здесь структура очень неточная.

Вывод о том, что соединение  $[Co(NO)(CN)_5]^{1-}$  является комплексом с  $NO^+$ , основан на диаграмме энергетических уровней и на значении частоты  $NO$ , равном  $1150\text{ см}^{-1}$ . Справедливость этого вывода подтверждается также величиной изотопного сдвига в комплексе, содержащем  $N^{15}O$ . Найденное значение частоты согласуется с величиной порядка связи  $NO$ , равной  $\sim 2$ . Поскольку комплекс диамагнитен, цепь  $Co-N-O$  должна быть изогнута, хотя структурные данные для этого комплекса отсутствуют.

## 27.7. Цианидные комплексы

Цианидные комплексы известны почти для всех переходных металлов  $d$  группы, а также для соседних металлов  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$ . Устойчивость цианидных комплексов в известной мере связана с прочностью  $\pi$ -связи металл- $CN$ , и, как видно будет в дальнейшем, многие факты указывают на это. Однако способность группы  $CN$  к  $\pi$ -акцептированию, по-видимому, не столь велика, как у  $CO$ ,  $NO^+$  или  $RNC$ , что объясняется наличием у этой группы отрицательного заряда. Ион  $CN^-$  является сильным нуклеофилом, и устойчивость его комплексов с металлами в их обычных состояниях окисления (например, II, III) едва ли можно объяснить при помощи представлений об образовании дативных связей. Тем не менее вследствие формального родства этой частицы таким группам, как  $CO$ ,  $NO$  или  $RNC$ , удобнее рассмотреть ее комплексные соединения в данной главе.

**Типы цианидных комплексов.** Цианидные комплексы чаще всего являются анионами состава  $[M^{n+}(CN)_x]^{(x-n)-}$  — например  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  или  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ . Хорошо известны также смешанные

комплексы типа  $[M(CN)_5X]^{n-}$ , где  $X$  может быть  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $H$  или галогеном.

По аналогии с карбонилами можно было бы ожидать, что группы  $CN^-$  способны к образованию мостиковых связей, но доказательства, подтверждающих это, до сих пор не получено. Однако хорошо известны линейные мостики  $M-CN-M$ , которые имеют большое значение в структуре многих кристаллических цианидов и цианидных комплексов. Примером могут служить кристаллы  $AuCN$ ,  $Zn(CN)_2$  и  $Cd(CN)_2$ , являющиеся полимерами с бесконечной цепью.

Во многих случаях удается выделить свободные безводные кислоты, соответствующие комплексным цианидным анионам, например  $H_2[Rh(CN)_6]$  и  $H_4[Fe(CN)_6]$ . Эти кислоты заметно отличаются от тех, которые образуются из комплексных ионов, например из  $[PtCl_6]^{2-}$  или  $[BF_4]^-$ , и которые можно выделить только в виде солей гидроксония ( $H_3O^+$ ). Отличаются они также и от гидридов металлов, так как в них нет связей металл-водород. Атомы водорода здесь расположены между анионами и связаны с ними водородной связью [46]:  $MCN...H...NCM$ . При этом в зависимости от стехиометрии образуются различные типы структур. Так,  $H[Au(CN)_2]$  построен в виде цепей, а  $H_2[Pd(CN)_4]$  имеет слоистую структуру. В случае октаэдрических анионов структура зависит от соотношения между числом протонов и числом цианидных групп. Если протонов в шестое меньше, чем групп  $CN$ , как, например, в кислотах типа  $H_2[M(CN)_6]$ , то образуется правильная пространственная решетка, в которой протоны, вероятно, расположены симметрично относительно групп  $CN$ ; в других случаях структура, по-видимому, значительно сложнее.

**Связь металл — цианид.** Цианид-ион расположен в самом начале спектрохимического ряда, он обладает большим нефелоауксетическим эффектом и сильным *транс*-влиянием. Все эти свойства находят разумное объяснение, если допустить возможность образования  $\pi$ -связи  $M-CN$ ; расчеты при помощи полуэмпирического метода  $MO$  [31] подтверждают такое предположение. Более непосредственное подтверждение образования  $\pi$ -связи в цианидных комплексах дает подробный анализ колебательных спектров [47], однако  $\pi$ -взаимодействие здесь, по-видимому, не такое сильное, как в случае карбониллов.

Тем не менее цианид-ион может стабилизировать ионы металлов в низких состояниях окисления, что, вероятно, связано со способностью этого лиганда акцептировать электроны на  $\pi^*$ -орбитали. Меньшую устойчивость цианидных комплексов нульвалентных металлов по сравнению с аналогичными карбонилами (устойчивость в практическом смысле, а не в смысле количественных термодинамических или химических свойств) часто рассматривают как доказательство слабой  $\pi$ -кислотности иона  $CN^-$ . При этом, однако, не

следует забывать о том, что такие цианидные комплексы всегда несут большой отрицательный заряд, например  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ , и уже в силу этого одного должны обладать повышенной реакционной способностью. В случае некоторых металлов известны цианидные комплексы для двух и даже трех состояний окисления,  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{x-}$ ,  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{(x+1)-}$ ,  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{(x+2)-}$ , и в этом смысле они подобны другим комплексам, которые будут описаны позднее.

### ЛИГАНДЫ С ПРОТЯЖЕННЫМИ $\pi$ -СИСТЕМАМИ

#### 27.8. Дипиридил и подобные ему амины

2,2'-Дипиридил образует комплексы со многими ионами металлов в их обычных (например, II, III) состояниях окисления; по своему характеру связи в таких комплексах почти не отличаются от связей в обычных комплексных соединениях металлов. В основном это прочные  $\sigma$ -донорные связи, в небольшой степени дополняемые  $\pi$ -взаимодействием. Но в отличие от большинства других комплексных соединений, образованных ионами металла в нормальном состоянии окисления, комплекс с 2,2'-дипиридилом, например  $[\text{M}(\text{dipy})_2]^{n+}$  или  $[\text{M}(\text{dipy})_3]^{n+}$ , можно восстановить и получить вполне устойчивое соединение того же состава, но с зарядом  $+1$ ,  $0$  или даже  $-1$ . Иначе говоря, 2,2'-дипиридил образует устойчивые комплексы с металлами в необычно низких состояниях окисления. Это справедливо для переходных и для непереходных металлов [48]. Комплексы с дипиридилом, имеющие нулевой заряд, известны в настоящее время для следующих металлов: Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Zn и U.

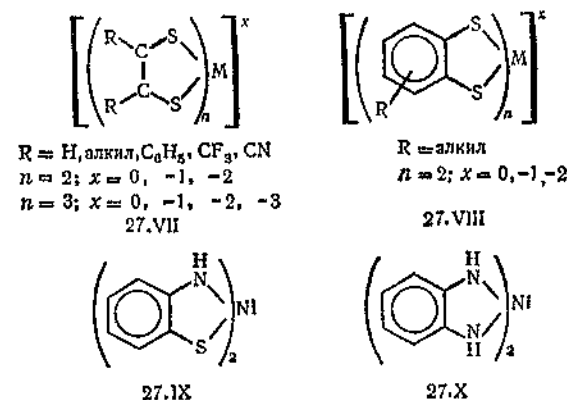
Вопрос о состоянии окисления металла в таких соединениях не так прост, как это может показаться с первого взгляда. Не исключено, что даже в чисто формальном смысле металлу здесь нельзя приписать какого-либо целочисленного значения степени окисления. Согласно одной, казалось бы, вполне очевидной точке зрения, лиганд дипиридил всегда формально остается нейтральным, так что состояние окисления металла должно быть равно заряду всего комплекса. Этой точки зрения придерживается Герцог, синтезировавший большинство указанных соединений. Естественно, что при этом дипиридил следует рассматривать как лиганд  $\pi$ -кислотного типа, принимающий электроны с заполненных орбиталей металла на свои разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали. Такой подход представляется вполне разумным, если речь идет о переходных металлах, хотя и в этом случае никаких прямых доказательств, например при помощи ЭПР-спектров или электронных спектров, до сих пор не получено. В случае непереходных металлов более убедительной

представляется другая точка зрения [49], в соответствии с которой атом металла остается в обычном состоянии окисления, а дипиридил восстанавливается в анион-радикал  $\text{dipy}^{\cdot-}$ , причем дополнительный электрон занимает разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь. В случае если число неспаренных электронов окажется меньше числа групп  $\text{dipy}^{\cdot-}$ , приходится предположить, что электроны спариваются за счет дополнительного взаимодействия  $\text{dipy}^{\cdot-}-\text{dipy}^{\cdot-}$ .

Очевидно, распределение электронов может оказаться и промежуточным между двумя указанными предельными случаями. Описание такой системы требует применения метода МО; только знание выражений для ЛКАО может показать, в какой мере занятые молекулярные орбитали приобретают характер орбиталей лиганда или металла.

#### 27.9. Комплексы с олефиндитиолами или дитио- $\alpha$ -дикетонами

Эта сравнительно недавно открытая группа комплексов интересна тем, что в них также очень трудно определить состояние окисления металла. В основном это соединения типа 27.VII, хотя известны отдельные примеры других



тесно связанных с ними комплексов типа 27.VIII, 27.IX и 27.X. Следует отметить, что линии, проведенные между атомами в этих формулах, вовсе не являются валентными штрихами и не имеют никакого отношения к порядкам соответствующих связей, поскольку эти значения пока неизвестны.

Указанные комплексы, в частности соединения типа 27.VII и 27.VIII, удалось получить для многих переходных металлов раз-



рах парамагнитных соединений с соответствующими изотопными заместителями.

Учитывая сложности, возникающие при попытке определить состояние окисления металла и лигандов в указанных соединениях, авторы полагают, что такие комплексы не следует рассматривать в качестве примера какого-либо определенного состояния окисления металлов, описанных в гл. 29 и 30. Однако, отдавая дань старой традиции, в соответствии с которой лиганды типа дипиридила всегда считали незаряженными, в дальнейшем дипиридилные комплексы будут упоминаться в качестве примера соединений металлов в низких состояниях окисления; так, соединения  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^-$  будем считать комплексом одновалентного хрома.

### Литература \*

- Abel E. M., *Quart. Rev.*, **17**, 133 (1963).  
Краткий обзор по бинарным карбонилам
- Booth G., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 1 (1964).  
Подробный обзор работ по комплексам с фосфинами, арсинами и стибинами.
- Чатт Дж., Посон П. Л., Венанци Л. М., в сб. «Химия металлоорганических соединений», под ред. Г. Цейсса, Мир, 1964.  
Общий обзор по карбонилам и родственным соединениям.
- Ford-Smith M. H., *The Chemistry of Complex Cyanides*, H. M. Stationery Office, London, 1964.  
Подробная сводка данных и обширная библиография
- Ginsberg A., *Progr. Transition Met. Chem.*, **1**, 111 (1965).  
Гидридные комплексы.
- Green M. L. H., Jones D. J., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 115 (1965).  
Гидридные комплексы
- Griffith W. P., *Quart. Rev.*, **16**, 188 (1962).  
Обзор работ по цианидным комплексам
- Hieber W., Beck W., Braun G., *Angew. Chem.*, **72**, 795 (1960).  
Ранняя работа по карбонилат-ионам
- Hillemann J. C., in W. F. Jolly, ed., *Preparative Inorganic Reactions*, Vol. I, p. 77, Interscience—Wiley, New York, 1964.  
Карбонилы металлов.
- Johnson V. F. G., McCleverty J. A., *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. 7, 1966.  
Подробный обзор работ по комплексам с NO.
- King R. B., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 157 (1964).  
Перечень карбонилатов и замещенных карбонилатных ионов и их реакций.
- Livingstone S. E., *Quart. Rev.*, **19**, 386 (1965).  
Широкий обзор работ по комплексам с донорными лигандами, содержащими S, Se и Te.
- Malatesta L., *Progr. Inorg. Chem.*, **1**, 283 (1959).  
Изоцианидные комплексы.
- Manuel G. A., *Adv. Organomet. Chem.*, **3**, (1965).  
Комплексы карбониллов металлов с льюисовскими основаниями
- Nyholm R. S., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 273.  
Электронная конфигурация и строение комплексов, в том числе карбониллов.

\* См также ссылки к гл. 28.

- Sternberg H. W., Wender I., *Proc. I.C.C. Spec. Pub. № 13*, Chemical Society, London, 1959.  
Карбонилы металлов в качестве промежуточных продуктов органических реакций.
- Venanzi L. M., *Angew. Chem. (Internat.)*, **3**, 453 (1964).  
Комплексы с тетрадентатными P- и As содержащими лигандами
- Williams H. E., *Cyanogen Compounds*, Arnold, London, 1948.  
В книге имеется много сведений о ранних работах по цианидным комплексам.
1. Lewis J., Whyman R., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5486.
  2. Chatt J., Hart F. A., Rosevear D. T., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5504.
  3. Noack K., *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1555 (1964).
  4. Bor G., Markó L., *Chem. and Ind.*, **1963**, 912.
  5. Vohler O., *Chem. Ber.*, **91**, 1235 (1958).
  6. Corey E. R., Dahl L. F., *Inorg. Chem.*, **1**, 521 (1962).
  7. Dahl L. F., Blount J. F., *Inorg. Chem.*, **4**, 1373 (1965).
  8. Ericksen N. E., Fairhall A. W., *Inorg. Chem.*, **4**, 1320 (1965).
  - 9a. Dahl L. F., private communication
  - 9b. Smith D. L., *J. Phys. Chem.*, **42**, 1460 (1965).
  10. Corey E. R., Dahl L. F., Beck W., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1202 (1963).
  11. Cotton F. A., Wing R. M., *Inorg. Chem.*, **4**, 314 (1965).
  12. Cotton F. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 702 (1964) and prior papers cited therein
  13. Beck W., Lottes K., *Z. Naturforsch.*, **19b**, 987 (1964)
  14. См., например, К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. «Мир», М., 1966
  15. Orrell I. I., *Inorg. Chem.*, **1**, 25 (1962)
  16. Cotton F. A., L. H. G. *Inorg. Chem.*, **3**, 1009 (1964)
  17. Streibitzer W., *Angew. Chem. (Internat.)*, **3**, 730 (1964) Thompson D. I., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 71 (1965)
  18. Lewis J. et al., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2825
  19. Osborne A. G., Stiddard M. H. B., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 634.
  20. Stolz I. W., Dobson G. R., Shelton R. K., *Inorg. Chem.*, **2**, 1265 (1963); Dobson G. R., et al., *Inorg. Chem.*, **1**, 526 (1962).
  21. Cm Bamford C. H., Eastmond G. C., *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **1963**, 92.
  22. Basolo F., Pearson R. G., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **3**, 68 (1961).
  23. Case J. R., Whiting M. C., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4632, Hieber W., Beutner H., *Z. Naturforsch.*, **17b**, 211 (1962), Edgell W. F. и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3080 (1965).
  24. Abel E. W., Butler I. S., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 434.
  25. Coffey C. E., Lewis J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1741, Kasenally A. S., Nyholm R. S., Stiddard M. B. H., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5343, Keblyk K. A., Dubeck M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1646 (1964); Lewis J., Wild S. B., *J. Chem. Soc.*, **1966A**, 69.
  26. La Placa S. J., Hamilton W. C., Ibers J. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 1491 (1964).
  27. Lohr L. L., Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, **3**, 77 (1964).
  - 28a. Doedens R. J., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2576 (1965); Kaesz H. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2753 (1965); Smith J. M. et al., *Inorg. Chem.*, **4**, 1361 (1965); Anders U., Graham W. A. G., *Chem. Comm.*, **1965**, 499, Handy L. B., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 366 (1965)
  - 28b. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3653.
  29. Bigorgne M., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 101 (1963); Joshi K. K., Paulson P. L., Stubbs W. H., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 51 (1963); Taylor R. C., Horrocks W. D., *Inorg. Chem.*, **3**, 584 (1964).
  30. Cotton F. A., Dunne T. G., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 318 (1965).

- 31 Gray H. B., Beach N. A., J. Am. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).
- 32 Joshi K. K. et al., Chem. Comm., 1965, 181.
- 33 Horrocks W. D., Jr., Taylor R. C., Inorg. Chem., 2, 723 (1963).
- 34 Chatt J., Watson H. R., J. Chem. Soc., 1962, 2545.
- 35a Kruck T., Lang W., Engelmann A., Angew. Chem. (Internat.), 4, 148 (1965).
- 35b Clark R. J., Hoberman P. I., Inorg. Chem., 4, 1771 (1965).
- 36 Young J. I., Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 5176.
- 37 Lindsay R. V., Jr., Parrshall G. W., Stolberg U. G., J. Am. Chem. Soc., 87, 658 (1965).
- 38a Carter O. L., McPhail A. I., Sim G. A., Chem. Comm., 1966, 49.
- 38b Dahl L. I., Wei C. H., Inorg. Chem., 2, 328 (1963).
- 39 Wei C. H., Dahl L. I., Inorg. Chem., 4, 1 (1965).
- 40a Gray H. B., Manoharan P. T., J. Am. Chem. Soc., 87, 3340 (1965).
- 40b Bergall I., Robinson S. D., Meriwether L. S., Wilkinson G., Chem. Comm., 1965, 571.
- 41 Подробное изучение соединений Fe—NO в работе McDonald C. C., Phillips W. D., Mower H. F., J. Am. Chem. Soc., 87, 3319 (1965).
- 42 King R. B., Bisnette M. B., Inorg. Chem., 3, 791 (1964).
- 43 Gee N., Nicholls D., Vincent A., J. Chem. Soc., 1964, 5897.
- 44 Feltham R. D., Inorg. Chem., 3, 103b (1964), Ardon M., Israel J. Chem., 2, 181 (1964).
- 45 Hall D., Taggart A. A., J. Chem. Soc., 1965, 1359, Dale D., Hodgkin D. C., J. Chem. Soc., 1965, 1364.
- 46 Evans D. F., Jones D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3174; Ginsberg A. P., Koubek E., Inorg. Chem., 4, 1186 (1965).
- 47 Jones L. H., Inorg. Chem., 2, 777 (1963), 3, 1581 (1964), 4, 1472 (1965).
- 48 См. ссылки в работе Herzog S., Prákel H., Proc. 8th ICCS, Vienna, 1964, p. 214.
- 49 Orgel L. E., J. Chem. Soc., 1961, 3683.
- 50 Schrauzer G. N., Mayweg V. P., J. Am. Chem. Soc., 87, 1483, 3585 (1965).
- 51 Davison A., Howe D. V., Chem. Comm., 1965, 290, McCleverty I. A. et al., Chem. and Ind., 1965, 1300, Chem. Comm., 1966, 29.
- 52 Gray H. B. et al., Inorg. Chem., 5, 78 (1966); J. Am. Chem. Soc., 88, 43 (1966).
- 53 Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H., J. Am. Chem. Soc., 86, 2799 (1964), Inorg. Chem., 2, 1226 (1963), 3, 814 (1964).
- 54 Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H., J. Am. Chem. Soc., 86, 4580 (1964).
- 55 Gray H. B. et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 4594 (1964), Inorg. Chem., 3, 663 (1964).
- 56 Stiefel L., Waters J. H., Billig E., Gray H. B., J. Am. Chem. Soc., 87, 3016 (1965).
- 57 Enemark J. H., Lipscomb W. N., Inorg. Chem., 4, 1729 (1965); Smith A. E. et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 5798 (1965).

## 28

## МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то что некоторые соединения переходных металлов со связью металл — углерод были известны с давних пор, лишь сравнительно недавно в результате многочисленных работ, последовавших за открытием ди-π-циклопентадиенилжелеза (ферроцена) ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Fe, стало очевидным, что способность к образованию связей с углеродом является общим и весьма характерным свойством всех переходных металлов d-группы. Эти металлы образуют самые разнообразные соединения с углеродом, а также с углеродом в виде лигандов, хотя они, как правило, менее устойчивы, чем комплексы с другими лигандами, особенно с лигандами, образующими π-связи. Благодаря особым свойствам d-орбиталей переходные металлы взаимодействуют также с ненасыщенными углеводородами и их производными, образуя довольно необычные «неклассические» соединения, ранее не встречавшиеся ни в одной области химии. Синтезировано большое число самых разнообразных устойчивых соединений этого рода, лабильные органические производные переходных металлов играют очень важную роль в каталитических превращениях олефинов, ацетиленов и их производных, особенно в реакциях присоединения окиси углерода и (или) водорода к ненасыщенным молекулам.

### 28.1. «Сандвичевые» соединения

Первое соединение этого типа ди-π-циклопентадиенилжелезо ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Fe — ферроцен было синтезировано в 1951 г.\* Вначале

\* Впервые ферроцен был получен независимо и практически одновременно тремя группами исследователей: Klay T. J., Pauson P. L., Nature, 168, 1039 (1951); Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C., J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952), Miller S. A., Tebbboth J. A., Tremaine J., J. Chem. Soc., 1952, 632. Термин «ферроцен» предложен Вудвардом. — Прим. ред.

предполагали, что в этом соединении, очень устойчивом термически, группы  $C_6H_5$  соединены с атомом железа  $\sigma$ -связью. Позднее различными химическими и физическими методами, в частности рентгеноструктурно, было доказано, что молекула ферроцена построена в виде «бутерброда» (англ. sandwich), как это показано на рис. 28.1. В отличие от соединений с  $\sigma$ -связью металл — углерод, например в алкильных производных, здесь группы  $C_6H_5$  присоединены к металлу за счет  $\pi$ -связей. В кристаллическом состоянии молекула ферроцена имеет заторможенную (staggered) конформацию, т. е. атомы углерода в соседних пятичленных кольцах расположены

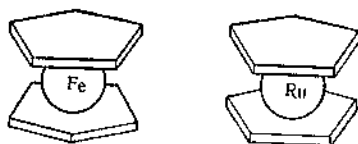


Рис. 28.1. Молекулы ферроцена (заторможенная конформация) и рутеночена (заслоненная конформация) в кристалле.

в шахматном порядке один относительно другого; аналогичное рутениевое соединение (рис. 28.1) имеет заслоненную (eclipsed) конформацию (атомы углерода один над другим). Интересно отметить, что барьер свободного вращения колец вокруг своей оси весьма мал. По-видимому, относительная ориентация колец определяется в основном условиями упаковки в кристаллической решетке; данные по теплоемкости ферроцена при низких температурах показывают, что относительная ориентация колец зависит от температуры [1].

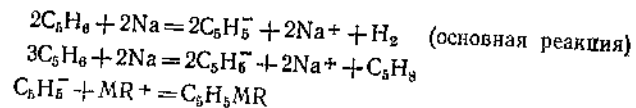
Развитие представлений о «сандвичевых» структурах в значительной мере стимулировало работы по синтезу новых комплексов переходных металлов с циклопентадиенилом и его производными, а также с другими карбоциклическими соединениями \*. Рассмотрим

\* Химия ароматических комплексов переходных металлов, в том числе  $\pi$ -циклопентадиенильных производных, интенсивно изучается в течение 15 лет во многих лабораториях. Разработка этой проблемы в немалой степени обязана работам Посона, Хайна, Вудварда, Уилкинсона, Цейсса и других авторов. Особое место занимают фундаментальные и систематические исследования, проводимые в этой области двумя современными школами элементооргаников: Э. Фишера в ФРГ и Несмеянова в СССР. К сожалению, работы этих двух групп исследователей, имеющие принципиальное значение, даже не упоминаются в данной книге.

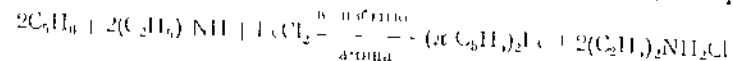
Фишером с сотрудниками разработаны новые синтетические методы, при помощи которых как в его лаборатории, так и другими авторами были получены ароматические комплексы почти всех переходных элементов периодической системы (метод Фишера — Гафнера, метод Фишера — Оффеле). Именно благодаря этим работам стало ясно, что ароматические комплексы переходных металлов — это не уникальные экзотические соединения, а обширный класс веществ, свойства

прежде всего циклопентадиенильные комплексы переходных металлов, учитывая их особую важность и большое разнообразие.

**$\pi$ -Циклопентадиенильные комплексы металлов.** Циклопентадиен является слабой кислотой ( $pK_a \sim 20$ ). С различными основаниями он дает соли, содержащие циклопентадиенил-анион  $C_5H_5^-$ ; подобно другим циклическим системам, образующим сандвичевые соединения, этот ион содержит ароматический секстет  $\pi$ -электронов. Общий метод получения всех циклопентадиенильных соединений заключается в действии натриевой соли циклопентадиенила на галогенид или галогенидный комплекс соли тетрагидрофурана, диметилевого эфира этиленгликоля, диметилформамида или в каком-либо другом аналогичном растворителе. Раствор натриевой соли получают, обрабатывая размельченный натрий тетрагидрофурановым раствором циклопентадиена



В некоторых случаях применяют другой метод, в котором используют сильное основание, чаще всего диэтиламин, например



Поскольку анион  $C_5H_5^-$  функционирует в качестве однозарядного лиганда, бис- $\pi$ -циклопентадиенильные комплексы металлов имеют формулу  $[(\pi-C_5H_5)_2M]X_{n-2}$ , где  $n$  — состояние окисления металла  $M$ , а  $X$  — отрицательный однозарядный ион. Металлы

и строение которых позволяют по-новому взглянуть на природу химической связи. Широкую известность приобрели работы большой группы исследователей под руководством А. Н. Несмеянова, посвященные изучению химических свойств и реакционной способности ароматических комплексов. Способность циклопентадиенильного, бензольного и других колец, входящих в эти комплексы, участвовать в типичных реакциях ароматических соединений (алкилирование, ацилирование, сульфирование, арилирование, металлизирование и ряд других реакций) была выяснена в первую очередь благодаря этим работам. Экспериментально доказано и теоретически обосновано, что циклопентадиенильное кольцо при комплексообразовании с переходными металлами приобретает «ароматические» свойства, в то время как бензольное кольцо в тех же условиях утрачивает их в заметной степени.

Указанные работы составляют целую главу современной химии элементоорганической и неорганической химии. Чтобы составить более полное и объективное представление о материале, излагаемом в этом разделе, рекомендуем читателю, например, статью П. Посона в сб. «Небензоидные ароматические соединения» под ред. Гинсбурга, ИЛ, М., 1963; обзор А. Н. Несмеянова и Э. Г. Переваловой, Успехи химии, 27, 3, 1958 и статьи П. Посона, Г. Цейсса, Дж. Коутса и Ф. Глоклинга в сб. «Химия металлоорганических соединений» под ред. Цейсса, «Мир», 1964. — Прим. ред.

в состоянии окисления II образуют нейтральные молекулы, например  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  или  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ , способные возгоняться и растворяться в органических растворителях. Примерами комплексов металлов, находящихся в состоянии окисления III, IV и V, служат соответственно  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  и  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbBr}_3$ .

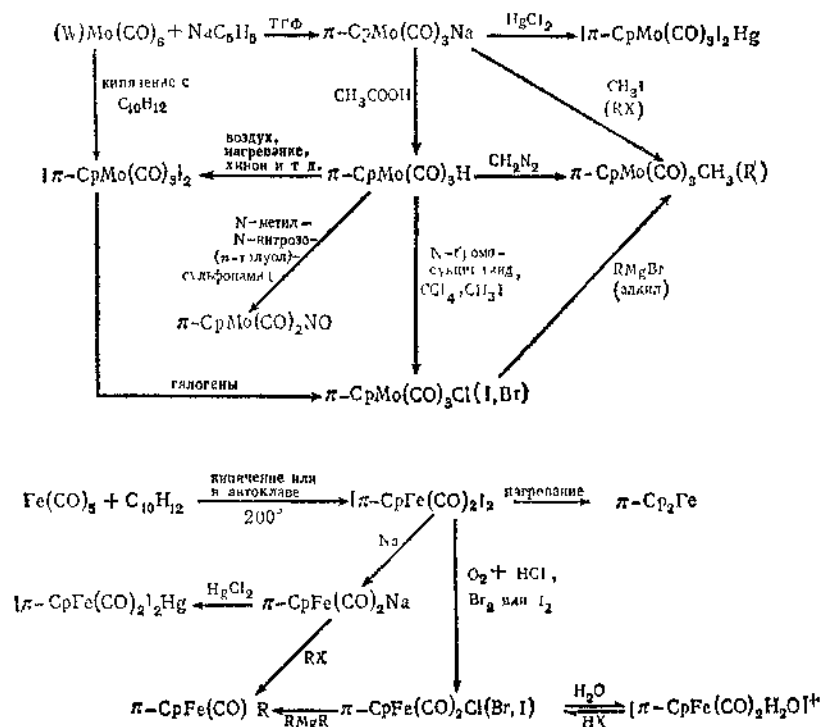


Рис 28.2. Некоторые реакции моно- $\pi$ -циклопентадиенильных соединений.

Нейтральные бис- $\pi$ -циклопентадиенильные производные получены для всех элементов первого ряда переходных элементов (3d). За исключением марганцевого комплекса, рассмотренного ниже, все они в основном построены так же, как и ферроцен. Однако лишь ферроцен совершенно устойчив на воздухе; остальные соединения на воздухе разрушаются, причем устойчивость их убывает в ряду  $Ni > Co > V \gg Cr > Ti$ .

Катионы бисциклопентадиенилов, часть из которых существует в кислых водных растворах, напоминают по своим свойствам крупные однозарядные катионы металлов, например  $Cs^+$ . Их можно

осадить в виде кремневольфрамата, хлороплатината  $PtCl_6^{2-}$ , тетрафенилбората  $BPh_4^-$  или соли какого-либо другого крупного аниона. Ион  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$  исключительно устойчив, он не разрушается в концентрированных серной и азотной кислотах даже при нагревании.

Некоторые типичные  $\pi$ -циклопентадиенильные соединения приведены в табл. 28.1.

Таблица 28.1

Некоторые бис- $\pi$ -циклопентадиенильные комплексы металлов

Соединение	Высший вид, т.пл., °C	Число несвязанных электронов	Другие свойства <sup>a</sup>
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	Оранжевые кристаллы, 174	0	Окисляется $Ag^+(aq)$ , разбавленной $HNO_3$ , $\pi\text{-Cp}_2Fe^+ = \pi\text{-Cp}_2Fe$ , $E^\circ = -0,3$ в (по отношению к стандартному каломельному электроду) термически устойчив до $>500^\circ$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	Лимонно-красные кристаллы, 17	2	Весьма чувствителен к воздуху; при растворении в $HCl$ дает $C_5H_5$ и катион голубого цвета, вероятно $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5CrCl(H_2O)_4]^+$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2Ni$	Ярко-зеленый, 173 (разл.)	2	В твердом состоянии довольно устойчив на воздухе; окисляется в $Cr_2Ni^{2+}$ ; с $NO$ дает $\pi\text{-Cp}NiNO$ , с $Na/Hg$ в спирте дает $\pi\text{-Cp}NiC_5H_7$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2Co^+$	В водном растворе желтый	0	Образует разнообразные соли и устойчивые сильные основания (поглощает $CO_2$ на воздухе); термически устойчив до $\sim 400^\circ$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2TiCl_2$	Ярко красные кристаллы, 230	0	Слабо растворим в $H_2O$ с образованием $\pi\text{-Cp}_2TiOH^+$ с $C_6H_5Li$ дает $\pi\text{-Cp}_2Ti(C_6H_5)_2$ , восстанавливается в $\pi\text{-Cp}_2TiCl$ , в сочетании с алкилами алюминия применяется в качестве катализатора полимеризации
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2WH_2$	Желтые кристаллы, 163	0	Умеренно устойчив на воздухе; растворим в бензоле и т.д.; растворяется в кислотах с образованием иона $\pi\text{-Cp}_2WH_3^+$

<sup>a</sup>  $Cp = C_5H_5$ .

Помимо бис- $\pi$ -циклопентадиенилов известны также соединения с сэндвичевой связью, в которых содержится только одна  $\pi$ -связь



занная группа  $C_6H_5$ . На рис. 28.2 приведено несколько примеров таких соединений, а также указаны методы их получения.

$\pi$ -Связанное цикlopentadiенильное кольцо во многих отношениях, в частности порядком связей  $C-C$ , напоминает бензол, и можно ожидать, что оно будет обладать ароматическим характером. И действительно, те комплексы, которые не распадаются в условиях соответствующих реакций, подтверждают это предположение. Наиболее широко были изучены химические свойства ферроцена. Оказалось, что он ацилируется по Фриделю — Крафтсу, металлируется бутиллитием, сульфuriруется и т. д.; таким образом, он вступает в реакции, характерные для типичных ароматических соединений. Аналогично ведет себя и моноциклопентадиенильное соединение  $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ . В настоящее время известно, что в некоторых органических реакциях таких комплексов принимает непосредственное участие атом металла. Примером может служить образование внутримолекулярной водородной связи в ферроценовых спиртах или прогонирование ферроцена (см. ниже) в условиях реакции Фриделя — Крафтса.

**Связи в  $\pi$ -циклопентадиенильных соединениях.** Подробный теоретический расчет связей между атомом металла и кольцами  $C_5H_5$  выходит за рамки настоящей книги; несмотря на то что этой проблеме посвящено много интересных теоретических работ, ее еще нельзя считать окончательно решенной. Однако характер связей в таких соединениях уже сейчас в основном ясен.

Рассмотрим молекулу ферроцена, считая, что она образуется либо из двух анионов  $C_5H_5^-$  и катиона  $Fe^{2+}$ , либо из двух радикалов  $C_5H_5$  и нейтрального атома железа. Учитывая способ получения ферроцена, разумнее принять первое предположение. Анион  $C_5H_5^-$  построен в виде плоского симметричного пятиугольника. У каждого атома углерода имеется орбиталь  $p_z$ , перпендикулярная плоскости кольца, и из этих атомных  $p_z$  (или  $p\pi$ )-орбиталей образуются молекулярные  $\pi$ -орбитали. Существует пять таких МО, из которых три нижние по значению энергии заняты тремя парами электронов. Связь с металлом образуется прежде всего за счет перекрывания заполненных МО колец с пустыми атомными орбиталями железа; одновременно заполненные орбитали железа перекрываются с незанятыми МО анионов  $C_5H_5^-$ , осуществляя дативное взаимодействие.

Однако дативная связь, по-видимому, не имеет решающего значения, так как существуют вполне устойчивые соединения, например  $(\pi-C_5H_5)_2TaH_3$ , в которых атомы металла вовсе не имеют заполненных орбиталей; но когда металл имеет заполненную несвязывающую орбиталь, дативное взаимодействие упрочняет связь металла с кольцом.

В качестве примера рассмотрим перекрывание заполненной  $\pi$ -МО группы  $C_5H_5^-$  с вакантной  $d$ -орбиталью атома железа (рис. 28.3).

Обычно полагают, что связь в молекуле ферроцена в основном определяется именно таким взаимодействием.

На рис. 28.3, а показаны атомные  $p_z$ -орбитали четырех атомов углерода цикlopentadiенильного кольца. Рис. 28.3, б соответствует общему виду МО группы  $C_5H_5^-$ , образующейся за счет перекрывания атомных орбиталей. Это одна из трех МО, заполненных электронами. Наконец, на рис. 28.3, в показана незанятая атомная

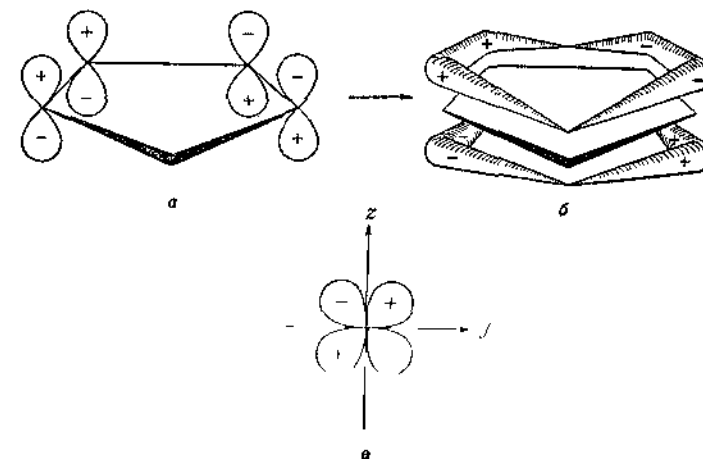


Рис. 28.3. Схема образования связи в  $\pi$ -циклопентадиенильных соединениях типа ферроцена (см. текст) с точки зрения теории МО.

$d_{yz}$ -орбиталь иона железа, для которой плоскость  $xz$  является узловой. Молекулярная орбиталь кольца и  $d_{yz}$ -орбиталь железа соответствуют одна другой по симметрии и могут перекрываться с образованием химической связи. Таким образом, связь между металлом и кольцом в основном является двухэлектронной ковалентной. Кроме того, вакантная  $d_{zx}$ -орбиталь железа способна перекрываться с заполненной  $\pi$ -МО второго кольца  $C_5H_5^-$  (точно такой же, как МО на рис. 28.3, б), в результате чего и образуется сэндвичевая структура. Конечно, для объяснения всех особенностей структуры ферроцена необходимо рассмотреть все возможные виды перекрывания орбиталей. В первом приближении достаточно учесть перекрывание между  $\pi$ -электронным облаком аниона  $C_5H_5^-$ , имеющим форму трубки с круговой симметрией, и набором орбиталей металла, имеющих цилиндрическую симметрию.

Вначале полагали, что специфической особенностью связей в ферроценоподобных структурах является строго параллельное расположение колец. Однако оказалось, что подобные же связи существуют и в моноциклопентадиенильных соединениях, а затем

были обнаружены вполне устойчивые ди- $\pi$ -циклопентадиенильные комплексы, в которых кольца не параллельны друг другу.

Некопланарное расположение колец постулировано в случае таких соединений, как  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  и  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ , так как они, по-видимому, содержат неподеленную

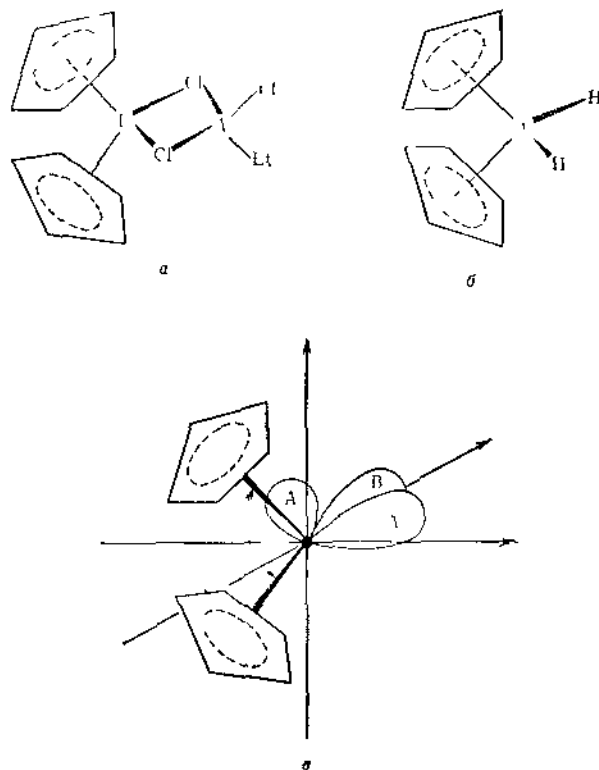
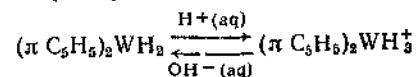


Рис. 28.4 Структуры а —  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , б —  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ ; в — общая структура соединений типа  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) Угол  $\omega$  меняется в пределах  $150\text{--}180^\circ$ . Орбитали А и В являются несвязывающими по отношению к кольцам и могут быть заняты либо другими группами, либо неподеленными парами электронов

пару электронов и являются *основаниями*, не уступающими по силе аммиаку. При растворении в водном растворе кислот они превращаются в катионы, например



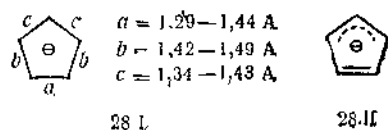
Сам ферроцен — очень слабое основание, но он может протонироваться смесью пропионового ангидрида с гидратом трифторида бора; другие циклопентадиенильные соединения, а также ареникарбонильные комплексы металлов (см. ниже) также обладают слабыми основными свойствами [2].

Кроме того, при помощи ЯМР-спектров было показано, что в катионе  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2^+$  и в молекуле  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ , не обладающей основными свойствами, есть только два эквивалентных атома водорода, хотя в обеих системах  $\text{A}_2\text{B}$  содержится по три атома водорода. Это можно объяснить следующим образом: предположим, что кольца наклонены одно к другому так, как показано на рис. 28.4, и в образовании связей принимают участие все девять  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей металла. Шесть из них можно сгруппировать в два одинаковых набора гибридных орбиталей, по три орбитали в каждом. Такие гибридные орбитали будут хорошо перекрываться с орбиталями колец даже в том случае, если угол  $\omega$  уменьшится до  $150^\circ$  (рис. 28.4, в). Две из трех оставшихся орбиталей, представляющие собой гибриды  $spd_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  (А на рис. 28.4, в), эквивалентны одна другой, а третья — отличная от них —  $sp$ -гибридная орбиталь может быть либо занята неподеленной парой электронов, либо образует связь с другой группой. Наконец в случае  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  некопланарность колец подтверждена непосредственно рентгеноструктурным исследованием [3].

С точки зрения метода МО\* взаимодействие колец с атомом металла в молекуле ферроцена в основном сводится к образованию двухэлектронных связей. Однако эту задачу можно решить другим, более общим способом, если предположить, что каждая циклопентадиенильная группа занимает три координационных места, взаимодействуя с тремя  $spd$ -гибридными орбиталями металла. Этот несколько искусственный прием иногда помогает ориентировочно предсказать ожидаемую структуру соединения. Так,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaI}_3$  или  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3$  можно рассматривать как девятикоординационные комплексы, причем второй имеет важную в стереохимическом отношении неподеленную пару электронов. Наконец, следует отметить, что во многих несимметричных моно- $\pi$ -циклопентадиенильных соединениях [4] кольцо  $\text{C}_5\text{H}_5$  заметно искажено, как видно из схемы 28.1. Это может произойти потому, что  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ -орбитали металла не совсем эквивалентны одна другой и они по-разному перекрываются с соответствующими  $\pi$ -орбиталями кольца. Нарушение симметрии кольца можно объяснить и иначе, если учесть, что эта группа склонна вести себя как совокупность олефина и аллил-

\* Электронное строение молекул ферроцена и родственных бисареновых комплексов подробно исследовано при помощи метода МО в работах Е. М. Шусторовича и М. Е. Дяткиной. — *Прим. перев.*

аниона (см. дальнейшее обсуждение), как это показано формулой 28.II.

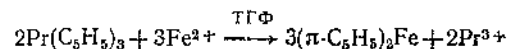


Однако такая тенденция, по-видимому, проявляется далеко не во всех случаях, так как известны примеры структур [5], в которых симметрия кольца  $\pi$ - $C_5H_5$  полностью сохранена.

Получены также *трис*- $\pi$ -циклопентадиенилы U, Np и Pu [6a]; найдено, что в соединении  $(\pi-C_5H_5)_3UCl$  группы  $\pi-C_5H_5$  расположены по углам искаженного тетраэдра, четвертая вершина которого занята хлором; однако связь в этом соединении носит преимущественно ионный характер [6б].

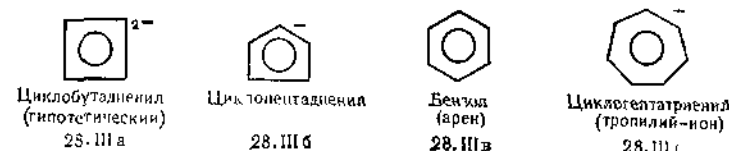
**Ионные циклопентадиениды.** Как уже было указано, щелочные металлы образуют солеобразные соединения типа  $C_5H_5^- Na^+$ . С электростатической точки зрения можно ожидать, что двухзарядный положительный ион металла  $M^{2+}$ , неспособный к образованию ковалентных связей за счет своих *d*-орбиталей, может присоединить два аниона  $C_5H_5^-$ , которые расположатся по разные стороны от атома металла, образуя ферроценоподобную структуру. По-видимому, это происходит в случае  $Mg(C_5H_5)_2$  и  $Mn(C_5H_5)_2$ . В отличие от остальных *бис*-циклопентадиенильных соединений переходных металлов марганцовый комплекс ведет себя весьма необычно: он реагирует с водой, подобно  $C_5H_5Na$ , в тетрагидрофуране вступает в реакцию с  $FeCl_2$ , количественно превращаясь в ферроцен. В свободной молекуле  $Mn(C_5H_5)_2$  содержит пять неспаренных электронов, как и в ионе  $Mn^{2+}$ ; в кристаллическом состоянии это вещество проявляет аномальное антиферромагнитное поведение, подобно другим соединениям  $Mn^{II}$ .

Лантаниды образуют аналогичные кристаллические ионные комплексы типа  $M(C_5H_5)_3$  или  $MCl(C_5H_5)_2$ , а для европия получено соединение  $Eu(C_5H_5)_2$ . Все эти вещества очень устойчивы термически и возгораются в вакууме, но разлагаются на воздухе и при действии воды. Они количественно вступают в ионные реакции



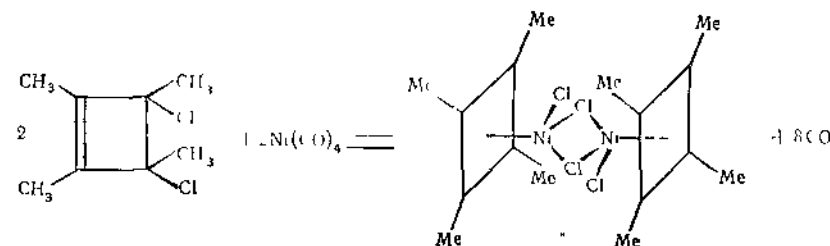
**Комплексы металлов с другими циклическими ненасыщенными углеводородами.** Как уже было отмечено, ион  $C_5H_5^-$  имеет шесть  $\pi$ -электронов. Таким же секстетом  $\pi$ -электронов обладают и другие карбоциклические системы (28.III), и можно ожидать, что они так-

же будут проявлять склонность к образованию сэндвичевых соединений подобно  $\pi-C_5H_5$ -соединениям



Действительно, для всех четырех систем удалось получить комплексы с переходными металлами, но соединения типа  $L_2M$  известны лишь в случае циклопентадиенила и аренов.

**Циклобутаденильные соединения с металлами.** Еще до того, как удалось выделить первый такой комплекс, предположили, что он образуется в качестве промежуточного продукта в реакции ацетиленов с карбонилами металлов. Первым был синтезирован и оха-



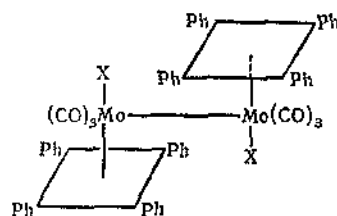
Р и с. 28.5. Синтез и структура  $[(CH_3C_4H_3Cl)_2NiCl_2]_2$ .

актеризован комплекс никеля с тетраметилциклобутадиеном (рис. 28.5).

Дифенилацетилен в определенных условиях реагирует с  $Fe_3(CO)_{12}$ , образуя соединение  $Ph_4C_4Fe(CO)_3$ , в котором с атомом железа связано почти квадратное кольцо из атомов углерода [7]; аналогичным путем из  $Mo(CO)_6$  был получен  $Ph_4C_4Mo(CO)_3$  [8]. Соединения тетрафенилциклобутадиена с переходными металлами можно получить реакцией обмена лигандов из комплекса тетрафенилбутадиена с хлоридом  $Pd^{II}$  [9]. Однако пока не совсем ясно, являются ли эти соединения истинными циклобутадиеновыми комплексами. Не исключено, что некоторые из них содержат две координированные ацетиленовые группы (ср. с 28.XX). Тем не менее для молибденового комплекса предполагается структура 28.IV.

Вообще к вопросу о строении циклобутадиеновых комплексов следует подходить с достаточной осторожностью. Поучительным примером может служить недавно синтезированное соединение сос-

тава  $C_4H_4AgClO_4$ , которое, как показал ЯМР-спектр, в действительности является производным циклооктатетраена, и его истинная формула  $C_8H_8 \cdot 2AgClO_4$ . Однако удалось выделить и настоящий



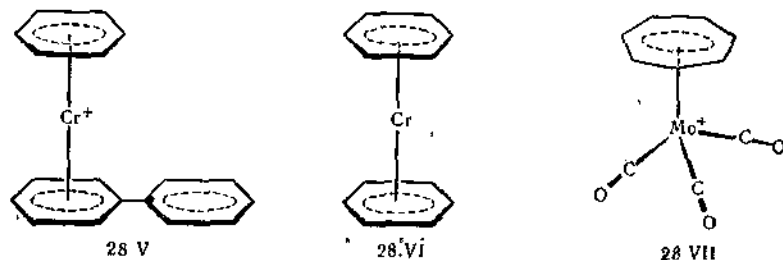
28.IV

комплексе с незамещенным циклобутadiеном [10]. Он был получен реакцией *cis*-3,4-дихлорциклобутена с  $Fe_2(CO)_9$ . О том, что полученное при этом соединение состава  $C_4H_4Fe(CO)_3$  действительно содержит циклобутadiен, а не является *bis*(ацетилен)-трикарбониллом железа, свидетельствуют результаты масс-спектрометрического расщепления, при котором вовсе не образуется осколков  $C_2H_2$ . Этот комплекс реагирует с  $FeCl_3$  в этиловом спирте, выделяя *транс*-3,4-дихлорциклобутен, а также вступает в реакции замещения, характерные для ароматических соединений (ср. с ферроценом).

При действии дифенилацетилена на раствор  $PdCl_2$  в этаноле образуются соединения, содержащие молекулу растворителя. Было показано [9, 11], что такие комплексы являются производными циклобутена, в которых с атомом металла связаны три из четырех атомов углерода кольца по типу аллильных комплексов (см. ниже).

**Ареновые комплексы металлов** Ареновые соединения хрома были получены Хайном свыше 30 лет назад при реакции  $CrCl_3$  с  $C_6H_5MgBr$ ; после кислотного гидролиза реакционной смеси был получен желтый раствор, который, как полагали, содержит фенильные производные хрома с  $\sigma$ -связью, такие, как  $(C_6H_5)_3Cr^+$ .

Сейчас известно, что эти «полифенилхромовые» соединения представляют собой диареновые комплексы катиона хрома с бензолом,



28.V

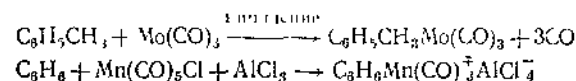
28.VI

28.VII

дифенилом и трифенилом, построенные по типу сэндвичевых соединений, например 28.V.

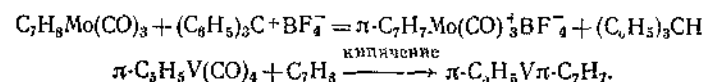
Прототипом таких соединений является нейтральный дибензолхром  $(C_6H_5)_2Cr$  (28.VI). Его также можно получить реакцией  $CrCl_3$  с реактивом Гриньяра. Однако известен более удобный метод синтеза, который применим и к другим переходным металлам. Он основан на непосредственном взаимодействии ароматического углеводорода с галогенидом переходного металла в присутствии алюминиевой пудры (играющей роль восстановителя и акцептора галогенида) и хлорида алюминия — катализатора реакции Фриделя — Крафта\*. В случае хрома реакция приводит непосредственно к образованию нейтрального комплекса, но обычно реакционную смесь гидролизуют разбавленной кислотой и получают комплекс в виде катиона, например  $(C_6H_5)_3Cr^+$  или (мезитилен) $Cr^{2+}$ . В некоторых случаях такой катион можно восстановить в нейтральное соединение под действием восстановителя типа гипохлористой кислоты.

Дибензолхром образуется в виде темно-коричневых кристаллов, значительно более чувствительных к действию воздуха, чем изоэлектронный ему ферроцен. Это соединение неустойчиво в условиях обычных реакций ароматического замещения. Подобно  $\pi$ - $C_5H_5$ -соединениям, в этом случае удается также получить разнообразные комплексы с одним ареновым кольцом, например



Дибензолхром и другие ареновые комплексы были изучены рентгено- и электронографически. Доказано, что все межатомные расстояния углерод — углерод в кольце равны между собой [12].

**$\pi$ -Комплексы с циклопентадиенилом (тропилом).** Комплексов с семичленными кольцами известно довольно мало, и они не очень устойчивы. Их не удается получить непосредственно из катиона  $C_7H_7^+$ ; для синтеза применяют косвенные методы, например

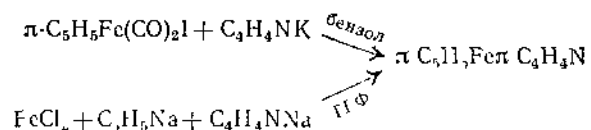


ЯМР-спектр показывает, что все семь атомов водорода кольца  $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$  эквивалентны; вероятная структура иона показана формулой 28.VII.

**Гетероциклические сэндвичевые соединения.** Гетероциклические соединения, обладающие ароматическим характером, в принципе

\* См. Fischer E. O., Hafner W., Z. Naturforsch., 10b, 655 (1955); Z. anorg. Chem., 286, 146 (1956). — Прим. ред.

должны обладать способностью образовывать сандвичевые связи с переходными металлами. Действительно, в некоторых случаях такие комплексы удается получить. Следует лишь учесть, что в состав многих ароматических гетероциклов, таких, как пиридин, входит гетероатом, имеющий неподеленную пару электронов, и основность такого гетероатома может быть значительно выше основности  $\pi$ -электронов системы кольца. Известны соединения с тиофеном, например  $C_4H_4SCl(CO)_3$ , и с анионом пиррола  $C_4H_4N^-(CO)_3$ , являющиеся аналогами соответствующих карбоциклических комплексов:  $C_6H_6Cr(CO)_3$  и  $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ .  $\pi$ -Циклопентадиенил- $\pi$ -пирролилжелезо (азаферроцен) — кристаллическое вещество красного цвета, т. пл.  $114^\circ$ ; по термической устойчивости он уступает ферроцену [13]. Его получают следующим образом:



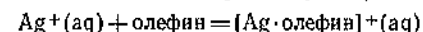
Азаферроцен, по-видимому, изоморфен ферроцену, так что в его кристалле атомы азота беспорядочно распределены в десяти возможных для них положениях в кольце.

Недавно было показано [14a], что анион карборана способен образовывать комплексы, которые, по-видимому, являются аналогами  $(\pi-C_5H_5)_2Fe$ ,  $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$  и  $\pi-C_5H_5Re(CO)_3$ . В таких комплексах анион  $C_5H_5^-$  заменен группой  $B_5C_2H_{11}^{2-}$ , имеющей форму икосаэдра. Аналог ферроцена  $[Fe(B_5C_2H_{11})_2]^{2-}$  образуется при взаимодействии  $FeCl_2$  с солью аниона  $B_5C_2H_{11}^{2-}$ ; его можно окислить до аналога феррициний-иона  $Fe(B_5C_2H_{11})_2^{+}$ . Рентгеноструктурно удалось показать [14b], что  $\pi-C_5H_5Fe(B_5C_2H_{11})$  является сандвичем со связью металла с одной из икосаэдрических граней карборана, представляющей собой кольцо из атомов CCBVV.

## 28.2. Олефиновые комплексы

В 1830 г. датский фармацевт Цейзе описал вещество состава  $PtCl_2 \cdot C_2H_4$ . Значительно позднее было установлено, что это соединение представляет собой димер с хлорными мостиками. Цейзе удалось также из продуктов реакции хлороплатината с этиловым спиртом выделить в виде калиевой соли анион  $[C_2H_4PtCl_3]^-$ . Несмотря на то что структура этих соединений была установлена лишь сравнительно недавно, указанные этиленовые комплексы оказались первыми металлорганическими соединениями переходных металлов.

Позднее было обнаружено, что не только  $Pt^{II}$ , но и другие ионы переходных металлов, особенно  $Cu^I$ ,  $Ag^I$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Pd^{II}$ , способны образовывать соединения при обработке разными олефинами. Так, суспендированный в воде хлорид меди(I) поглощает этилен, при этом оба компонента переходят в раствор в соотношении 1:1, в количествах, значительно превышающих их растворимость в воде при отсутствии одного из них. Твердые галогениды одновалентной меди также поглощают некоторые газообразные олефины, но упругость диссоциации таких комплексов очень высока. Измерением распределения между водой и органическим растворителем было изучено взаимодействие ионов серебра с различными непредельными соединениями. В водном растворе существует равновесие



В ряду разных олефинов удается найти связь между величиной константы равновесия и стерическими и индуктивными факторами [15]. В некоторых случаях при реакции ионов  $Ag^+$  с олефинами образуется кристаллический осадок олефинового комплекса; такие комплексы применяются для очистки олефинов. Так, циклооктаатриен и бициклопентадиен 2,5 при встряхивании с водным раствором перхлората или нитрата серебра осаждаются в виде бесцветных кристаллов состава олефин  $AgClO_4$  или 2 олефин  $Ag(ClO_4)_2$  в зависимости от условий. Из бензола получены кристаллические соединения с  $AgNO_3$ ,  $AgClO_4$  и  $AgBF_4$ . В комплексе  $[C_6H_6 \cdot Ag]^+ ClO_4^-$  ион металла расположен несимметрично по отношению к бензольному кольцу.

Выделен и подробно охарактеризован ряд олефиновых комплексов металлов VI—VIII групп; имеются сведения о существовании довольно неустойчивых комплексов Ti и V. Некоторые примеры олефиновых соединений приведены в табл. 28.2. Помимо олефинов в соединения с металлами вступают и такие вещества, как маленовая кислота или акрилонитрил, а также полностью фторированные олефины. Известно сравнительно немного примеров устойчивых комплексов с моноолефинами, более многочисленны соединения с олефинами хелатного типа, такими, как бициклопентадиен-2,5, с сопряженными олефинами, например с бутadiеном-1,3, и особенно с циклическими олефинами, как несопряженными типа *транс,транс,транс*-циклододекатриена, так и с сопряженными, например циклогептатриеном или циклооктатетраеном. Подобно карбонилам, олефиновые комплексы, как правило, диамагнитны, и для предсказания их стехиометрии можно применить правило об электронной конфигурации ближайшего инертного газа, считая, что двойная связь является донором двух электронов.

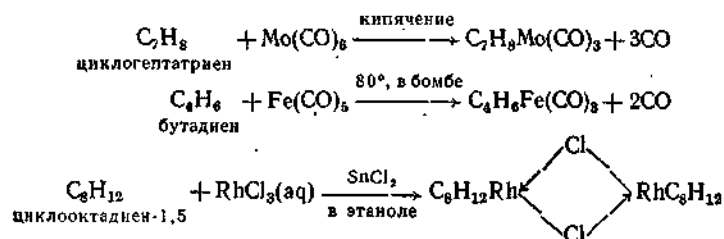
**Получение.** Олефиновые комплексы получают различными способами:

Таблица 28.2

Некоторые олефиновые комплексы переходных металлов

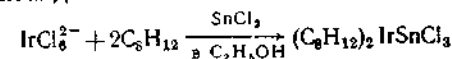
Олефин	Комплекс	Свойства
Этилен	$K [C_2H_4PtCl_2]$	Бледно-желтая соль, растворимая в воде
Циклопентен	$\pi-C_5H_5Re(CO)_2C_5H_5$	Бесцветные кристаллы, растворимые в органических растворителях; совершенно устойчивы на воздухе
Бидиклогептадиен-2,5 (норборнадиен)	$C_8H_8Ir(CO)_3$	Желтая жидкость, перегоняемая без разложения
Циклооктадиен-1,5	$[C_8H_{10}RhCl]_2$	Оранжевые кристаллы; галогенный мостик расщепляется под действием <i>п</i> -толуидина и др.
Циклопентадиен	$\pi-C_5H_5CoC_5H_5$	Красные кристаллы, при действии кислот образуется ион $(\pi-C_5H_5)_2Co^+$
Октафторциклогексадиен-1,3	$C_6F_8Fe(CO)_3$	Бесцветные, устойчивые на воздухе летучие кристаллы
Циклогептатриен	$C_7H_8Mo(CO)_3$	Красные кристаллы; при действии $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ отщепляет $H^-$ с образованием $C_7H_7Mo(CO)_3^+$
Циклооктатетраен	$C_8H_8Fe(CO)_3$	Красные кристаллы, т. пл. 72°; обратимо протонируется при действии сильных кислот
Циклодекатриен-1,5,9	$C_{12}H_{18}Ni$	Красные кристаллы, неустойчивые на воздухе

1. Наиболее распространенным методом синтеза является взаимодействие олефина с соединением металла, обычно с галогенидом или с карбонилем, например

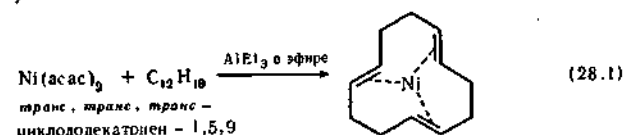


В случае некоторых галогенидов реакцию необходимо проводить в присутствии восстановителя, как в последнем примере, где либо этанол, либо более энергичный восстановитель  $SnCl_2$  восстанавливают  $Rh^{III}$  до  $Rh^I$ . В других случаях, например при синтезе при-

диевого соединения, двухвалентное олово входит в состав комплекса в виде группы  $SnCl_3$ , связанной с металлом [16] и выступающей в роли лиганда

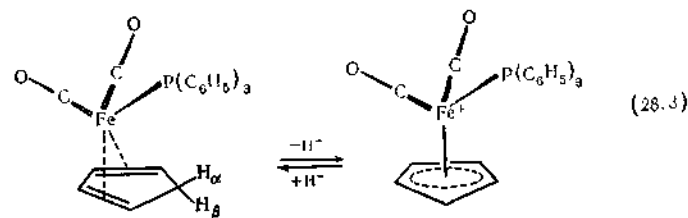
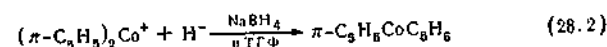


В особых случаях в качестве восстановителя применяют алкилы алюминия [см. уравнение (28.1)]. С некоторыми металлами такая реакция приводит к олигомеризации или полимеризации непредельного соединения, например бутадиена или ацетиленов. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются неустойчивые металлорганические соединения; некоторые из них удается выделить (см. ниже).



2. Олефиновые комплексы можно также получать: а) присоединением гидрид-иона к карбонильному соединению, б) отщеплением гидрид-иона или протонированием металлорганического соединения с  $\sigma$ -связью.

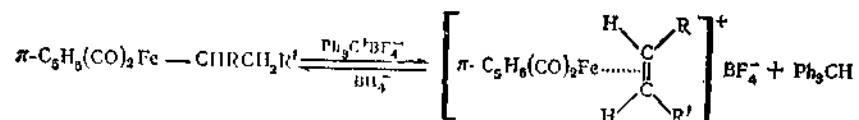
Некоторые  $\pi-C_5H_5$ -соединения присоединяют гидрид-ион, образуя олефиновый комплекс, содержащий в качестве лиганда циклопентадиен [уравнения (28.2) и (28.3)]; в случае ареновых комплексов получаются  $\pi$ -циклогексадиенилы (см. ниже):



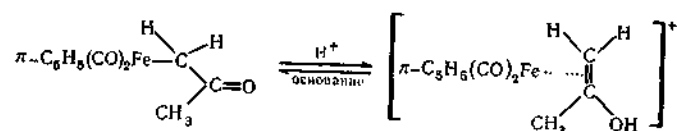
Получаемые таким путем циклопентадиеновые соединения интересны тем, что в них одна из  $C-H$ -связей (с атомом  $H_\alpha$  в *эндо*-положении, т. е. с ближайшим к металлу атомом водорода) проявляется в ИК-спектре в виде интенсивной полосы поглощения с необычно низкой частотой ( $\sim 2750 \text{ см}^{-1}$ ). Этот атом водорода появляется в кольце в результате гидридной атаки, и этот же атом удаляется при отщеплении гидрид-иона, например при действии кислоты,

$(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ , N-бромсукцинимид и т. д. Таким образом, реакция переноса гидрид-иона [уравнение (28.3)] является обратимой.

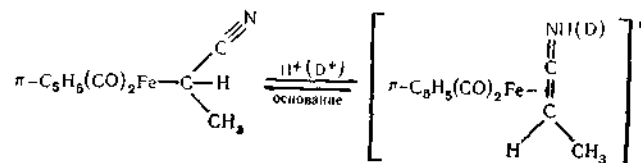
Аналогичный перенос гидрид-иона может происходить в случае некоторых алкильных комплексов [17], которые при действии трифенилметилтетрафторбората отщепляют  $H^-$ -ион, превращаясь в олефиновый комплекс



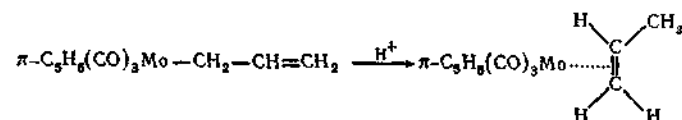
Подобные превращения могут происходить также при присоединении или отщеплении *протона* от органической группы [17]. Так, металлоорганические карбонильные соединения способны переходить в олефиновые комплексы, содержащие *енольную* форму карбонильного соединения, например ацетона, стабилизированную за счет связи с атомом металла



Аналогично ведут себя цианалкилы, которые могут обратимо протонироваться, превращаясь в комплекс с кетониминном



а также  $\sigma$ -аллильные комплексы (см. ниже), способные присоединять протон



**Химическая связь и строение олефиновых комплексов.** Природа связи между олефином и атомом металла еще окончательно не выяснена. Тем не менее совершенно ясно, что, за исключением некоторых соединений с тетрафторэтиленом и циклическими ненасы-

щенными системами (см. ниже), олефиновые комплексы не содержат локализованной  $\sigma$ -связи металл — углерод. Эта связь в основном обусловлена взаимодействием  $\pi$ -электронов ненасыщенной молекулы с гибридными орбиталями металла.

Некоторые олефиновые комплексы изучены рентгенографически; примеры двух таких структур приведены на рис. 28.6 и 28.7. В этиленовых соединениях, таких, как  $[C_2H_4PdCl_2]_2$  и  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ , координированная C—C-связь перпендикулярна плоскости комплекса, как показано на рис. 28.6. В стирольном комплексе палладия  $[(\text{стирол})PdCl_2]_2$  двойная связь не перпенди-

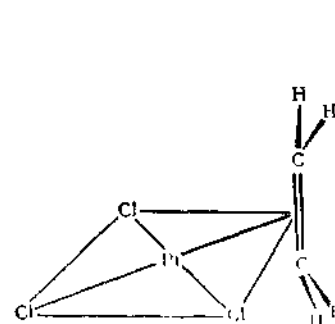


Рис. 28.6. Структура аниона соли Цейзе  $[C_2H_4PtCl_6]^{2-}$ .

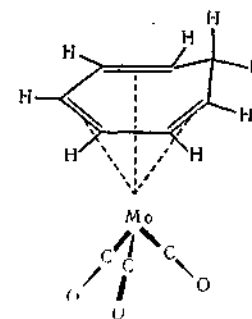
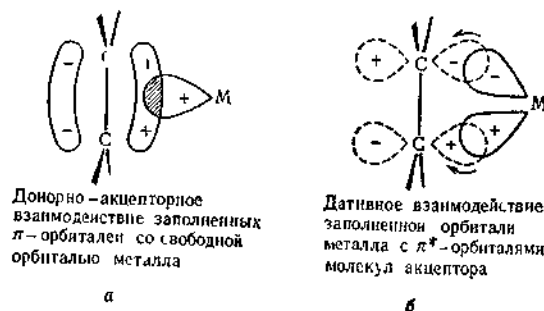


Рис. 28.7. Строение циклопентатриенилкарбонил молибдена.

кулярна координационной плоскости и плоскость не делит ее строго пополам (см. также обсуждение аллильных комплексов); подобные нарушения симметрии наблюдаются также в случае других несимметричных олефинов. В общем не обязательно, чтобы атом металла располагался в направлении максимальной плотности  $\pi$ -электронов молекулы олефина; в комплексах с хелатным и циклическими олефинами [типа приведенных на рис. 28.7 и в уравнениях (28.1) и (28.3)] это и невозможно.

Природу связи между олефином и металлом нетрудно объяснить на основе теории МО, что наглядно иллюстрируется схемой рис. 28.8. Полагают, что эта связь двойного происхождения: а) обычная донорно-акцепторная связь, возникающая за счет перекрывания  $\pi$ -электронного облака молекулы олефина с акцепторной  $\sigma$ -орбиталью атома металла; б) дативная связь, возникающая за счет оттягивания электронов с заполненной орбитали металла ( $d_{xy}$ - или какой-либо  $d\pi$ - $r\pi$ -гибридной орбитали) на *разрыхляющие* орбитали атомов углерода. Таким образом, эта схема аналогична рассмотренной выше схеме образования связи между металлом и окисью углерода или другими лигандами, обладающими слабой основностью. Связь

металл — олефин является в этом случае в какой-то мере двойной, но не ясно, насколько велик вклад дативного взаимодействия \*. Обычно донорно-акцепторное взаимодействие ( $\mu$ -связь) сопровождается поляризацией  $(C_2H_4)^+ - M^-$ , а дативная связь поляризует систему в противоположном направлении. В случае равенства обоих эффектов связь металл—олефин может в конечном итоге стать электронейтральной. Обнаружено, что расстояние C—C во многих олефиновых комплексах составляет 1,40—1,47 Å (вместо ~1,34 Å



Р и с 28.8. Схема образования связей между металлом и олефином с точки зрения теории МО (по Дьюару)  
а — донорно-акцепторная связь, б — дативная связь

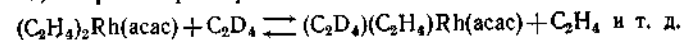
в обычных олефинах), что указывает на понижение порядка этой связи при координации; об этом же свидетельствует понижение частоты колебаний координированной связи C—C на 140—160  $cm^{-1}$ .

К сожалению, отсутствуют точные количественные данные о локализации электронной плотности на  $\pi$ - и  $\sigma$ -связях. Обычные связи C=C характеризуются значительным барьером свободного вращения, можно ожидать, что у «двойной связи» металл — лиганд также будет барьер вращения. Однако, судя по спектрам ЯМР этиленовых комплексов  $(C_2H_4)_2Rh(acac)$  и  $(C_2H_4)_2Rh(\pi-C_6H_5)$ , барьер свободного вращения координированной молекулы  $C_2H_4$  вокруг связи металл — олефин составляет лишь 6 ккал/моль [18]. Этот результат не является неожиданным, поскольку в дативном взаимодействии с этиленом может участвовать не только  $d_{xz}$ -орбиталь, перпендикулярная плоскости комплекса ( $d_{xz}$ - или  $d_{yz}$ -орбиталь), но и  $d_{xy}$ -орбиталь, расположенная в плоскости комплекса. Таким образом, найденный барьер вращения определяется либо разницей в прочности обеих указанных связей, либо разностью между энергией

\* В некоторых комплексах с  $C_2F_4$  металл связан с олефином  $\sigma$ -связью. См. Parshall G. W., Jones F. N., J. Am. Chem. Soc., 87, 5356 (1965); Mays M. J., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1965, 6629.

более прочной связи и энергией переходного состояния процесса вращения. Во всяком случае, по величине этого барьера никак нельзя судить об энергии  $d\pi$ - $rp$ -взаимодействия.

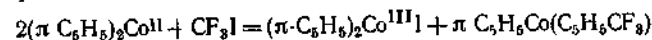
Несмотря на то что соединение  $(C_2H_4)_2Rh(acac)$  термически устойчиво, в растворе происходит очень быстрый обмен



Среднее время жизни молекулы  $C_2H_4$  в координационной сфере  $RhI$  не превышает  $10^{-4}$  сек при 25°. В противоположность этому комплекс  $\pi-C_6H_5Rh(C_2H_4)_2$  не вступает в такие реакции обмена, что, возможно, объясняется стерическими затруднениями. В  $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$  и в  $Rh(C_2H_4)(PPh_3)_2Cl$  этилен обменивается очень быстро — в первом из этих соединений со скоростью, большей, чем 70 сек $^{-1}$ , даже при -75°. Подобная лабильность характерна и для молекулы CO в квадратнокоординированных комплексах, например в  $(Ph_3P)_2RhCl(CO)$ .

**Комплексы с циклическими ненасыщенными молекулами.** Некоторые из этих комплексов заслуживают особого внимания.

**Циклопентадиен и циклопентадиеноны** [19] Ранее было уже отмечено, что в комплексе, содержащем молекулу  $C_5H_6$ , один из атомов водорода группы CH обладает необычными свойствами. При помощи некоторых реакций, например алкилирования сандвичевого соединения галогидным алкилом в растворе тетрагидрофурана можно получить комплекс, в который входит молекула циклопентадиена с разными заместителями

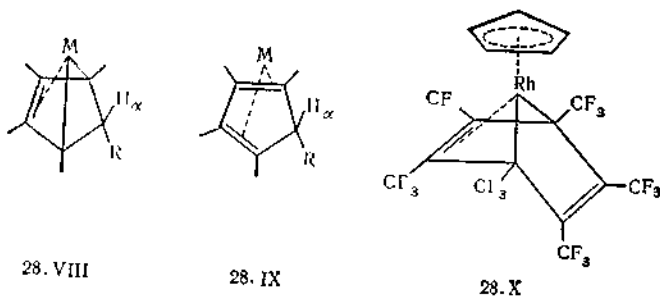


Интересно отметить, что в комплексе с фенильным производным циклопентадиена группа  $C_6H_5$  находится в экзо-положении к атому металла, т. е. она замещает атом водорода  $H_\beta$  [см. уравнение (28.3)]. Это довольно странно, так как в комплексе с незамещенной молекулой  $C_5H_6$  повышенной подвижностью обладает атом водорода  $>CH_2H_\beta$ -группы в эндо-положении [ $H_\alpha$  в уравнении (28.3)], о чем свидетельствует аномально низкая частота и повышенная интенсивность полосы C—H $_\alpha$  в ИК-спектре. Ослабление связи C—H $_\alpha$  можно объяснить взаимодействием металл — водород, аналогичным водородной связи (см. стр. 25, ч. 2). Если присоединение  $H^-$ -иона к циклопентадиенильному кольцу, например к  $(\pi-C_5H_5)_2Co^+$ , и отщепление  $H^-$  от координированной молекулы циклопентадиена представляют собой прямую и обратную реакции, то получается, что при гидридной атаке заместитель вступает в эндо-положение кольца  $C_5H_5$ , а при действии  $C_5H_5Li$  — в экзо-положение.

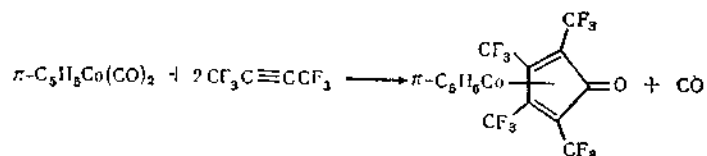
Вторая интересная особенность таких молекул состоит в том, что, судя по ЯМР-спектру, два «олефиновых» протона в них становятся «алифатическими», как в формуле 28.VIII, т. е. металл здесь



связан с лигандом двумя  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связью, а не двумя  $\pi$ -связями, как это можно было бы предположить (формула 28.IX). Соединение 28.VIII по своей структуре напоминает аддукт, образующийся из сопряженных диенов по реакции Дильса — Альдера.



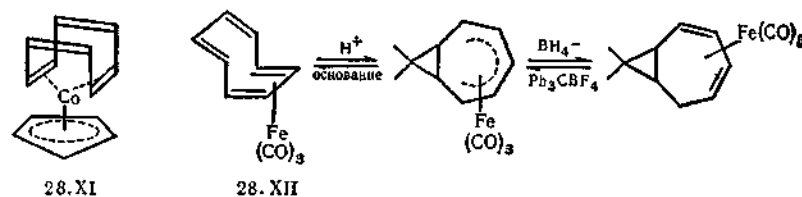
Аналогичные изменения в ЯМР-спектре наблюдаются в комплексах с другими сопряженными углеводородами, например с бутадиеном [в соединении  $C_4H_6Fe(CO)_3$ ], а также с циклическими соединениями типа циклопентадиенона и его производных. Комплекс с циклопентадиеноном образуется при непосредственной реакции свободного лиганда с карбонилем металла, но чаще такие комплексы получают при взаимодействии карбонилей с ацетиленами:



Рентгеноструктурное исследование [19] нескольких комплексов с подобными циклами подтвердило сходство их строения со структурой типа 28.VIII. Атомы углерода  $C_2$  и  $C_5$  являются почти тетраэдрическими, так что атом  $C_1$  заметно удален от металла. Подобную же структуру имеет родиевый комплекс с гексакис(трифторметил)-бензолом (28.X), в котором металл связан с кольцом как  $\pi$ -олефиновыми, так и  $\sigma$ -связями [20]. В настоящее время неясно, существуют ли  $\sigma$ -связи металла с концевыми  $CH_2$ -группами в бутадиентрикарбонильном комплексе железа, поскольку есть данные о том, что все расстояния  $C—C$  в координированной молекуле бутадиена равны или почти равны между собой.

**Циклооктатетраен.** Этот углеводород может соединяться с металлом как одной, так и несколькими двойными связями. Так, в комплексе  $C_8H_8CuCl$  [21] координирована только одна двойная связь. В соединениях типа 28.XI олефин имеет конформацию ванны и

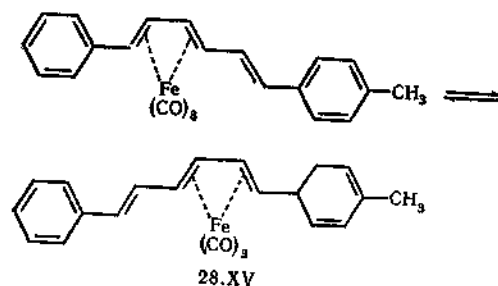
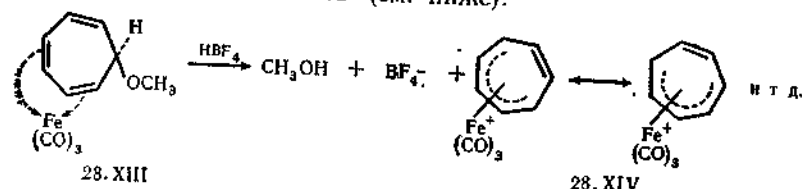
координирован по типу хелатов. В некоторых случаях неиспользованные двойные связи координируются с соседними атомами металла. При взаимодействии  $Fe_2(CO)_9$  с  $C_8H_8$  получаются комплексы другого типа (28.XII). В кристаллическом состоянии и в растворе [22a] с группой  $Fe(CO)_3$  связано четыре копланарных соседних атома углерода, которые играют роль бутадиеновой группировки. Не связанная с металлом часть кольца остается сопряженной, о чем свидетельствует образование аддукта с тетрацианэтиленом, а также обратимые реакции протонирования и присоединения гидрид-иона [226]



Соединение  $C_8H_8Fe(CO)_3$  необычно еще и тем, что в растворе его ЯМР-спектр имеет только одну протонную линию, что никак нельзя ожидать на основании структуры 28.XII. Возможно, появление только одной протонной линии является результатом быстрого внутримолекулярного обмена. Подобное явление было обнаружено и в некоторых других комплексах. Полагают, что поворот кольца относительно атома металла, с которым оно связано несимметрично, требует сравнительно низкой энергии активации и, следовательно, происходит с большой скоростью. Это возможно в том случае, когда вращение не сопровождается разрывом связей, а вызывает лишь перераспределение  $\pi$ -электронов и осуществимо некоторое изменение углов между связями. Так, в соединении 28.VIII вращение не наблюдается, а в комплексе 28.XIV, судя по эквивалентности всех протонов кольца (в ЯМР-спектре), происходит быстрый поворот вокруг оси металл — кольцо [23].

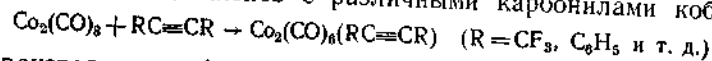
В случае трикарбонильного комплекса железа с линейным триеном действительно удалось выделить оба изомера (28.XV), которые различаются поворотом вокруг оси на  $120^\circ$  и в обычных условиях вполне устойчивы [24]. Неясно, протекает ли такая изомеризация через промежуточное соединение, в котором с металлом координирована только одна двойная связь, или это происходит каким-то иным путем. Аналогичная кажущаяся эквивалентность протонов была также неожиданно обнаружена у кольца  $C_8H_8$ , связанного  $\sigma$ -связью с металлом, в комплексе  $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2\sigma-C_8H_8$ . Такие быстрые превращения в некотором роде напоминают валентную изомеризацию, известную в органической химии [25]. Подоб-

ные процессы, вероятно, происходят также в промежуточных стадиях реакции изомеризации олефинов, катализируемых соединениями переходных металлов (см. ниже).

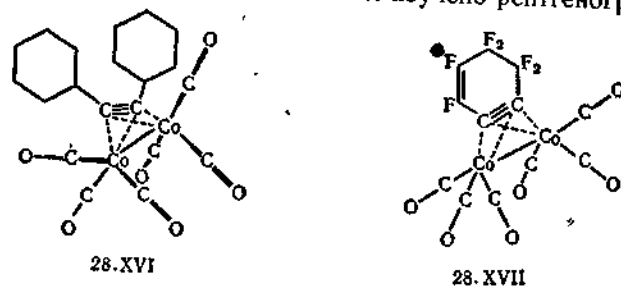


### 28.3. Комплексы с ацетиленом и его производными

По аналогии с олефинами можно ожидать, что ацетилены также способны координироваться с атомом металла, поскольку они имеют две  $\pi$ -связи, расположенные в перпендикулярных плоскостях. Действительно, такая способность проявляется, например, при взаимодействии ацетиленов с различными карбонилами кобальта

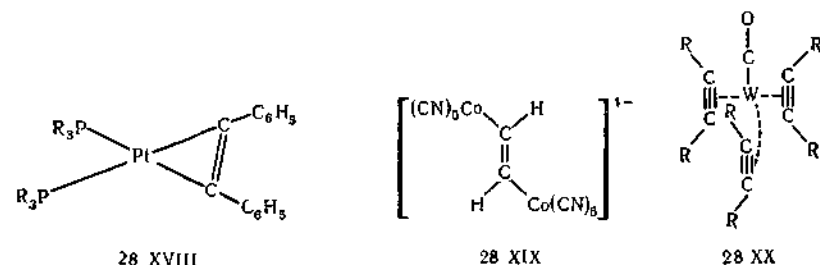


Производное с дифенилацетиленом изучено рентгенографически.



В этом соединении (28. XVI) молекула ацетилена расположена между двумя атомами кобальта, в котором, кроме того, имеется связь металл — металл. Ось  $\text{C}\equiv\text{C}$  ацетилена, как и следовало ожидать,

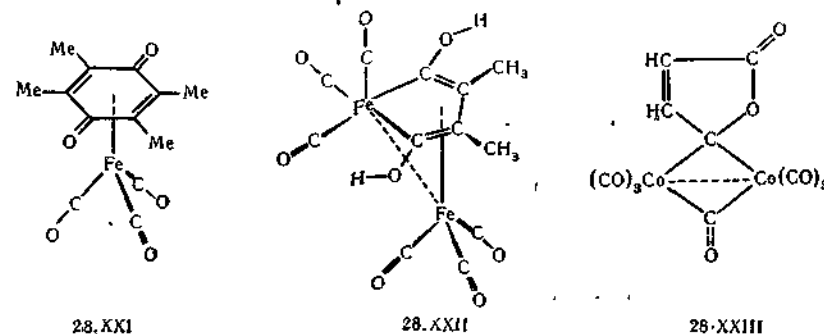
перпендикулярна линии связи  $\text{Co}\text{—Co}$ . Перфторциклогексадиен-1,3 при взаимодействии с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  частично дефторируется и образует комплекс 28. XVII, содержащий мостиковую молекулу циклического ацетиленового соединения, изомерного перфторбензолу (производное дегидробензола) [26]. Известно также несколько комплексов, в которых связь  $\text{C}\text{—C}$  в значительной мере приобретает характер двойной связи.



Примером может служить соединение 28. XVIII, в котором ацетилен связан только с одним атомом металла, а также 28. XIX, где ацетилен связан с двумя атомами металла  $\sigma$ -связями (см. ниже). Наконец, в некоторых вольфрамовых комплексах типа  $(\text{RC}\equiv\text{CR})_3\text{W}(\text{CO})$  [27] вокруг атома металла симметрично расположены три молекулы ацетилена (28. XX), хотя геометрия таких соединений не совсем ясна.

Во многих случаях реакции ацетиленов с соединениями переходных металлов приводят к образованию иных продуктов. Из моноацетиленов легко получают комплексы типа ацетилов, содержащие группировку  $\text{M}\text{—C}\equiv\text{CR}$ . Такие соединения во многом близки цианидным комплексам, но отличаются малой устойчивостью и разлагаются со взрывом.

Очень часто ацетилены вступают в более сложные превращения, давая продукты, по существу уже не являющиеся производными



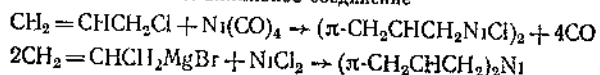
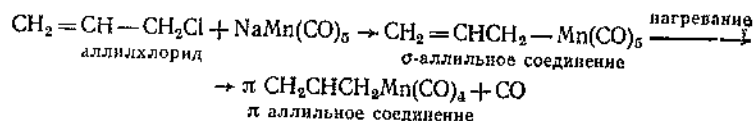
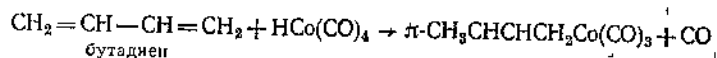
ацетилена. При взаимодействии с карбонилами металлов, особенно железа, образуется смесь разнообразных комплексов, а также кетоны, хиноны и другие вещества. Состав и соотношение между продуктами реакции в значительной степени зависят от условий ее проведения, в частности от температуры и давления. Выше уже были упомянуты получающиеся этим путем производные циклобутадиена и циклопентадиенена. Помимо этих соединений, образуются также комплексы с хинонами [28] (28.XXI), тропонами [29], гетероциклические производные (28.XXII) и соединения с лактонным кольцом (28.XXIII).

#### 28.4. Комплексы $\pi$ -аллильного типа

Если не учитывать некоторых нарушений симметрии пяти- и шестичленных циклов, то можно считать, что в  $\pi$ -циклопентадиенильных и ареновых комплексах орбитали металла перекрываются с полностью делокализованными по всему кольцу симметричными орбиталями лигандов. В комплексах с сопряженными и циклическими олефинами  $\pi$ -электроны делокализованы по углеродному скелету лиганда лишь в небольшой степени. Но есть целый класс хорошо изученных соединений, которые занимают промежуточное положение между олефиновыми и сандвичевыми комплексами. В таких соединениях  $\pi$ -электроны почти полностью делокализованы между несколькими атомами лиганда, содержащего либо замкнутую, либо открытую цепь атомов углерода.

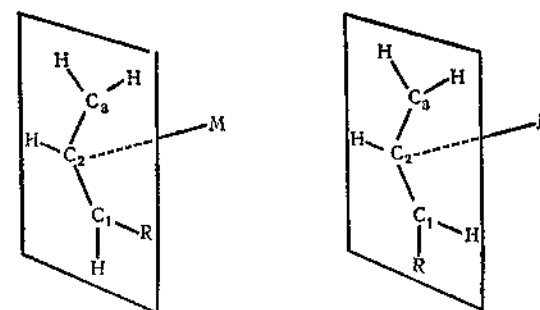
**$\pi$ -Аллильные соединения.** Синтезировано большое число соединений, содержащих делокализованную систему из трех атомов углерода — аллильную группу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ . Эта группа представляет собой нечто вроде половины сандвичевого лиганда. Эту систему, подобно NO, можно рассматривать в качестве трехэлектронного донора; если считать ее анионом, то это будет донор четырех электронов.

Аллильные комплексы получают следующими методами:



При действии аллилового спирта на галогениды палладия(II) получается димерный  $\pi$ -аллилпалладийгалогенид, соединение с галогенными мостиками \*.

Как видно из рис. 28.9,  $\pi$ -аллильные соединения, замещенные у конечного атома углерода, могут существовать в виде двух изомеров относительно атома водорода при  $\text{C}_2$ . В некоторых случаях такие изомеры выделены и охарактеризованы, например для  $(\pi\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ .



алли-1-алли- $\pi$ -алли

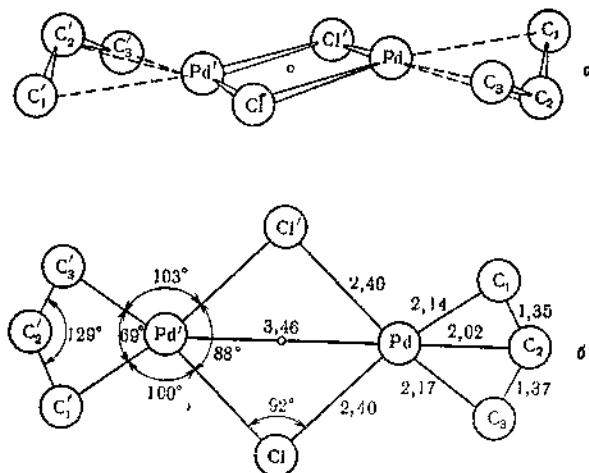
алли-1-алли- $\pi$ -алли

Рис. 28.9 Идеализированные схемы структуры и стереохимия  $\pi$ -аллильных комплексов

Рентгеноструктурное исследование  $\pi$ -аллильных комплексов [30] показало, что они построены не совсем так, как это представлено на схеме рис. 28.9. Плоскость атомов углерода аллильной системы в  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  не перпендикулярна плоскости мостиковой системы  $(\text{PdCl})_2$ , а наклонена к ней так, что средний атом углерода  $\text{C}_2$ , хотя он и расположен ближе всего к Pd, отклонен в сторону от металла (рис. 28.10). Связь с аллильной группой можно описать при помощи теории МО аналогично тому, как это делается для сандвичевых соединений. Можно также воспользоваться представлениями теории валентных связей, рассматривая группу  $\text{C}_3\text{H}_5$  как бидентатный лиганд, занимающий два положения в координационной сфере, например в квадратном комплексе  $\text{Pd}^{II}$ ; делокализованные  $\pi$ -орбитали аллильной группы перекрываются с двумя  $dsp^2$ -гибридными орбиталями металла. При помощи спектров ЯМР и рентгенографически [31] было обнаружено, что при изомеризации  $\pi$ -аллильного комплекса в  $\sigma$ -аллильное соединение образуется промежуточное соединение, в котором металл связан  $\sigma$ -связью с конечным атомом углерода и донорной  $\pi$ -связью с олефиновой частью аллильной группы.

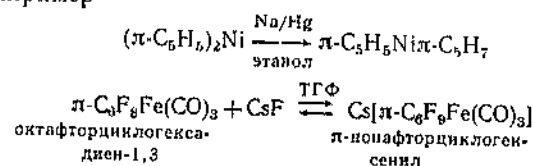
\* Впервые  $\pi$ -аллильные комплексы палладия синтезированы в 1959 г. См. Моисеев И. И., Федоровская Э. А., Сыркин Я. К., Ж неорг хим, 4, 2641 (1959); Smith J., Hafler W., Angew. Chem., 71, 284 (1959).— Прим. ред.

Синтезированы комплексы, в состав которых входит циклический лиганд, связанный с металлом посредством аллильной группы-



Р и с. 28.10. Структура димерного  $\pi$ -аллилпалладий(II)хлорида [J. Organomet. Chem., 3, 43 (1965)].

ровки, например

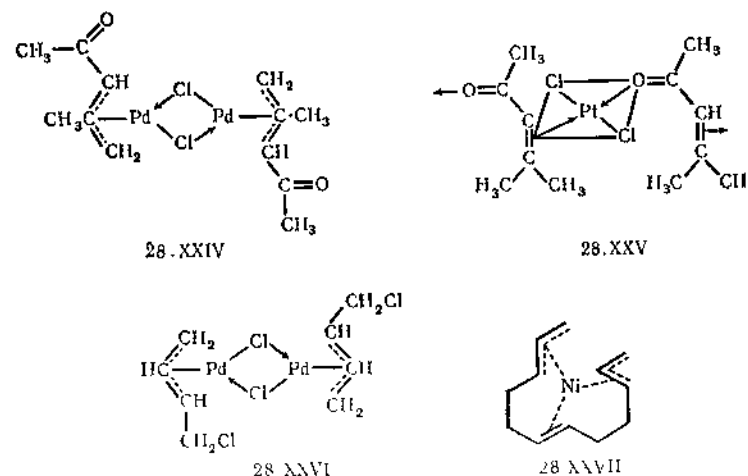


Интересно отметить, что палладий особенно легко образует аллильные соединения, тогда как с платиной те же лиганды дают обычные олефиновые комплексы. Так, из  $\text{PdCl}_2$  и окиси мезитила получается соединение 28.XXIV, а из  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  [32] — комплекс 28.XXV.

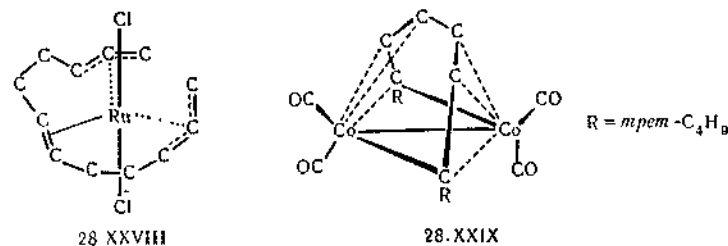
Аналогично из бутадиена и соли палладия [33] получен аллильный, а не олефиновый комплекс (28.XXVI).

Аллильные комплексы переходных металлов, по-видимому, имеют важное значение в самых разнообразных продуктах реакций; например, они являются промежуточными продуктами конверсии аллилового спирта в диаллиловый эфир, протекающей в подкисленных растворах солей  $\text{Pd}^{II}$ , при карбонилировании аллилгалогенидов [34] или при изомеризации олефинов в присутствии соединений платиновых металлов. Полагают, что олигомеризация бутадиена в *транс,транс,транс*-циклододекатриен-1,5,9, катали-

зируемая комплексами  $\text{Ni}^0$  [35], протекает через промежуточное образование соединения типа 28.XXVII. Близкий ему по строению комплекс  $\text{RuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_6)_3$  (28.XXVIII) был выделен при взаимодействии  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{C}_4\text{H}_6$  в 2-метоксиэтанол при  $100^\circ$ . Образующаяся при олигомеризации углеродная цепь стабилизирована за счет образо-

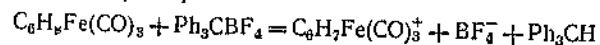


вания одной  $\pi$ -олефиновой и двух  $\pi$ -аллильных связей с атомом формально четырехвалентного рутения, координированного приблизительно в виде тригональной бипирамиды [36]. Аналогичное мостиковое соединение 28.XXIX можно считать производным диаллила.

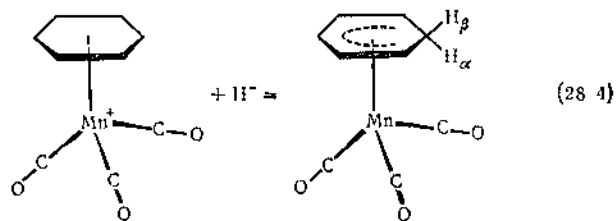


$\pi$ -Циклогексадиенильные комплексы. Другая частично делокализованная система —  $\pi$ -циклогексадиенил — может функционировать в качестве лиганда, формально аналогичного группе  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ . При гидридной атаке на соответствующий катион аренового комплекса или при отщеплении гидрид-иона от  $\pi$ -циклогексадиенового-1,3 комплекса получается соединение с  $\pi$ -циклогексадиенильной

группировкой, например



Катион арилтрикарбонилмарганец реагирует с  $H^-$ -ионом по уравнению (28.4), превращаясь в  $\pi$ -комплекс, в котором атом  $H_\alpha$  кольца обладает повышенной реакционной способностью, как и в соединениях с группой  $\pi-C_6H_6$



Так же как и в соединениях с группой  $C_6H_5R$ , в замещенных  $\pi$ -циклогексадиенильных соединениях заместитель  $R$ , по-видимому, находится в эксо-положении кольца.

Есть сведения, что при протонировании  $C_6H_5Fe(CO)_3$  образуется комплекс  $C_6H_5Fe(CO)_3^+$ . Протонированию можно также подвергать и другие олефиновые комплексы, в которых одна или несколько двойных связей не связаны с атомом металла; известно несколько примеров таких карбониевых ионов, стабилизированных за счет комплексообразования с металлом, причем некоторые из них являются типичными неклассическими ионами карбония [38].

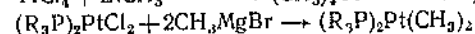
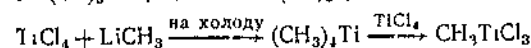
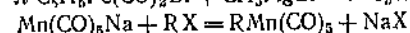
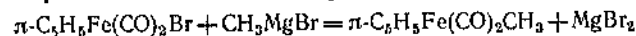
## 28.5. Соединения с $\sigma$ -связью металл — углерод

Описано весьма ограниченное число примеров бинарных соединений, в которых переходный металл связан с алкильными или арильными группами; к их числу относятся  $Ti(CH_3)_4$ ,  $Cr(C_6H_5)_3$  и некоторые другие. Известны также смешанные галогенсодержащие соединения [39] типа  $(CH_3)_3TaCl_2$  и  $(\pi-C_6H_5)_2ZrClCH_3$ . Большинство из них устойчиво лишь при низких температурах, в отсутствие воздуха и влаги. Есть сведения о том, что в ходе некоторых реакций в растворе образуются очень неустойчивые промежуточные соединения с  $\sigma$ -связью металл — углерод, такие, как  $(C_2H_5)_2Ni$ ; они имеют важное значение в различных превращениях органических соединений с участием ацетиленов.

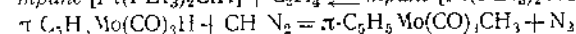
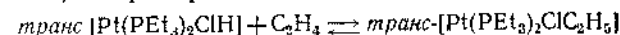
В случае, если в молекуле металлоорганического соединения имеется лиганд, связанный с металлом за счет  $\pi$ -взаимодействия, например  $CO$  или  $\pi-C_6H_5$ , то вещество становится достаточно устойчи-

вым. Вначале удалось синтезировать несколько соединений типа  $\pi-C_5H_5W(CO)_3CH_3$ . В настоящее время описано большое число соединений, содержащих, помимо  $\sigma$ -алкильных или арильных групп, лиганды типа арсина или фосфина. Получают их стандартным методом — либо взаимодействием комплексного галогенида металла с  $RMgX$  или с  $RLi$ , либо из натриевой соли комплекса и галогидного алкила. Вместо группы  $-CR_3$  можно ввести в молекулу такие группы, как  $-SiR_3$ ,  $-GeR_3$ ,  $-SnR_3$ ,  $-SR$  и т. д.

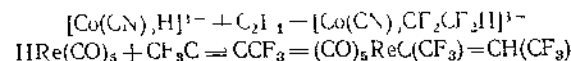
Ниже приведено несколько примеров таких синтезов:



Такие соединения можно получать при помощи диазометана или путем присоединения олефина к комплексному гидриду переходного металла, например



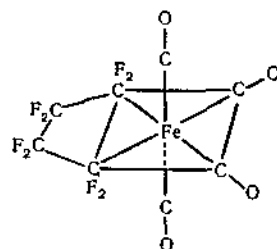
В реакции присоединения участвуют также фторированные олефины и ацеталены [40, 6]



Устойчивость в ряду однотипных соединений  $L_nMR$ , как правило, возрастает при увеличении атомного номера металла и при повышении электроотрицательности алкильного или арильного заместителя  $R$ . Стабилизирующее действие некоторых лигандов объясняется тем, что при введении их в молекулу металлоорганического соединения возникают стерические препятствия для атаки реагентов по связи  $M-R$ . Особой устойчивостью, не только термической, но и к реакциям расщепления по связи металл — углерод, отличаются фторалкильные производные переходных металлов. Так, алкилкарбонилы железа и кобальта неустойчивы при комнатной температуре, тогда как перфторалкильные производные типа  $(CO)_5Co(CF_2)_2Co(CO)_3$  или соединение 28.XXX, образующиеся при взаимодействии карбонила металла с  $C_2F_4$ , совершенно стабильны.

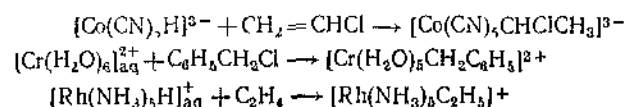
Рентгеноструктурные данные [41] и ИК-спектры [42] фторалкильных комплексов показывают, что расстояние металл — углерод в них короче ожидаемого для обычной  $\sigma$ -связи металл — алкил. Уменьшение межатомного расстояния можно объяснить двумя причинами. Оно может быть следствием высокой электроотрицательности фторалкильной группы, приводящей к сжатию орбитали металла и упрочению связи металл — углерод по сравнению с неза-

мещенным алкилом. Несколько более правдоподобным кажется предположение о том, что *dl*-электроны металла акцептируются фторалкильной группой на разрыхляющие орбитали связей C—F.

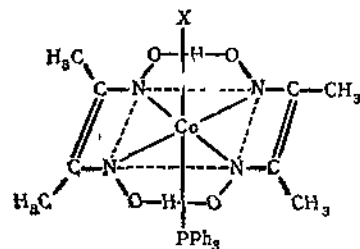


28.XXX

Описано несколько соединений с азот- или кислородсодержащими лигандами; некоторые из них можно получить в водном растворе [43], например

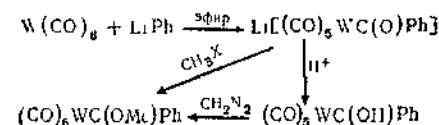


Одно из соединений, содержащих  $\sigma$ -связь переходный металл — алкил, встречается в природе — это кофермент витамина  $\text{B}_{12}$  (кобаламин). Несколько алкилкобаламинов получено синтетически [44], например при действии  $\text{CH}_3\text{I}$  на восстановленный витамин  $\text{B}_{12}$  ( $\text{B}_{12\text{H}}$ ). Не совсем ясно, является ли витамин  $\text{B}_{12\text{H}}$  соединением  $\text{Co}^{\text{I}}$  или он содержит группу  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{H}$ , при реакции с  $\text{C}_2\text{F}_4$  он превращается в соединение с группой  $\text{Co}-\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  [40a], но остальные его свойства лучше согласуются со структурой, содержащей спин-спаренный  $\text{Co}^{\text{I}}$ . Упрощенным аналогом кофермента  $\text{B}_{12}$  может служить алкильное производное комплекса кобальта с диметилглиоксимом, которое получается при алкилировании соединения 28.XXXI обычными способами [45].

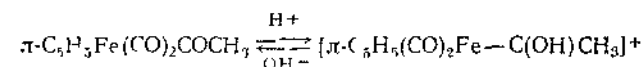


28.XXXI

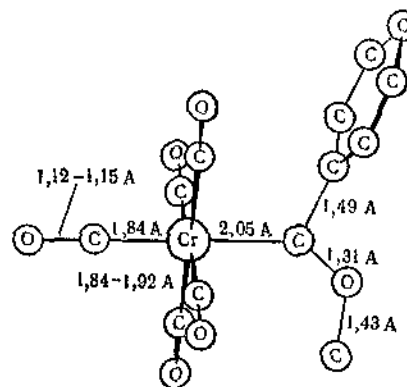
Наконец, стоит отметить недавно синтезированные комплексы, в состав которых входит группировка  $\text{M}-\text{CRR}'$ , полагают [45a], что в этих соединениях с металлом связан карбен. Эти соединения были получены при нуклеофильной атаке алкила или арида лития на атом углерода группы  $\text{CO}$  в таких соединениях, как  $\text{W}(\text{CO})_6$  или  $\text{p-C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ; при этом образуется ионная соль, которая при действии галогеналкила или последовательно кислоты, а затем диазотетана превращается в комплекс типа  $\text{M}-\text{CRR}'$



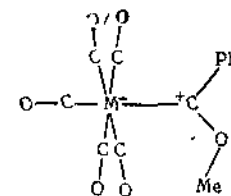
Другой способ синтеза таких комплексов основан на реакции протонирования ацильного соединения [45b]



Рентгеноструктурное исследование [45b] строения хромового комплекса 28.XXXII показывает, что расстояние  $\text{Cr}-\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$  является промежуточным между длиной простой связи  $\text{Cr}-\text{C}$  ( $\sim 2,24$  Å, см. стр. 124) и двойной связи (например,  $\text{Cr}=\text{CO}$ ). Таким образом, этот комплекс можно считать резонансным гибридом карбеновой ( $\text{M}=\text{CR}_2$ ) и «илидной» (28.XXXIII) структур. Отрицательный заряд, возникающий на металле в илидной форме, может быть



28.XXXII



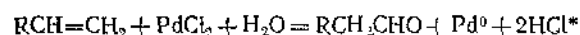
28.XXXIII

делокализован на остальных лигандах  $\pi$ -кислотного типа. Относительный вклад обеих структур определяет возможность свободного вращения вокруг связи  $M-C$ : у илидной формы барьер вращения практически отсутствует, в карбеновой структуре вращение заторможено, благодаря чему появляется возможность существования *цис-транс*-изомеров.

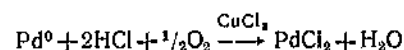
## 28.6. Связи переходный металл—углерод в катализе

Нет сомнения в том, что в ходе органических реакций, катализируемых переходными металлами или их соединениями, либо на поверхности, либо в растворе между металлом и органическим радикалом образуются  $\sigma$ -,  $\pi$ - или какие-либо делокализованные связи, которым принадлежит определяющая роль в механизме каталитического превращения. Не имея возможности подробно обсудить этот большой и сложный вопрос, приведем лишь несколько примеров, иллюстрирующих значение комплексных соединений переходных металлов в механизме *гомогенных* каталитических реакций:

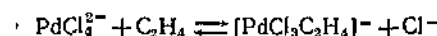
1. **Окисление олефинов.** В последнее время в промышленности широко применяют новый метод получения уксусного альдегида из этилена, технология которого разработана фирмой «Wacker-Chemie». В основе этого метода лежит реакция



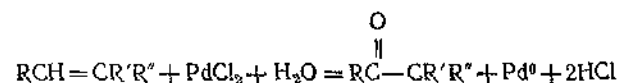
Восстановленная форма палладия не выделяется в виде металлической фазы, а растворяется под действием хлорида меди(II) и кислорода



Механизм этой реакции довольно сложен [46]. По-видимому, вначале олефин реагирует с анионом  $PdCl_3^{2-}$  (присутствующим в солянокислых растворах  $Pd^{II}$ ), образуя палладиевый аналог соли Цейзе

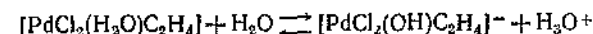
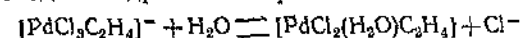


\* Альдегид образуется только при окислении этилена, в случае гомологов этилена основным продуктом реакции (обычно с выходом более 95%) является кетон, в эту реакцию вступают не только  $\alpha$ -олефины, но и все олефины, имеющие хотя бы один атом H при двойной связи

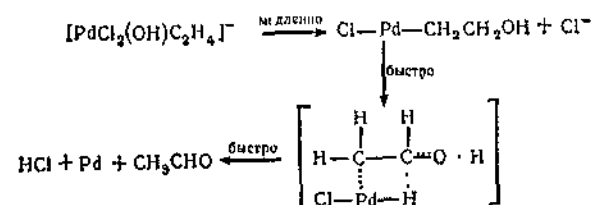


— Прим. ред.

Далее происходит гидролиз олефинового комплекса:



Образующийся при этом *транс*-изомер, по-видимому, термодинамически более устойчив, чем *цис*-изомер (см. о *транс*-влиянии на стр. 206, ч. 1), но возможно, что сравнительно небольшие количества *цис*-изомера, который также может образоваться, быстро подвергаются дальнейшим превращениям\*.

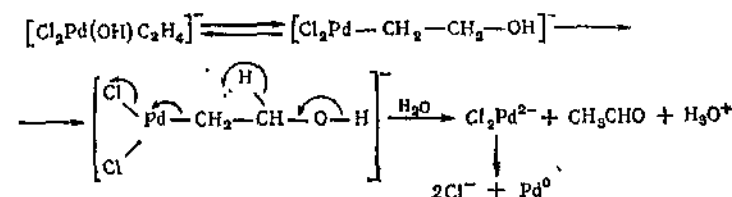


Происходящий в переходном состоянии гибридный сдвиг, вероятно, явление того же типа, что и в реакциях других комплексов платиновых металлов, сопровождающихся активацией  $\beta$  атома водорода в спиртах или альдегидах (см. разд. 30 I I).

Вакер-процесс можно также использовать для производства ацетона или метилэтилкетона из пропилена или бутилена [46a].

В растворе уксусной кислоты, содержащей ацетат натрия, эти-

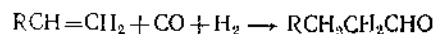
\* Эта схема противоречит известным в настоящее время представлениям о механизме распада оксо-комплекса  $[Cl_2Pd(OH)C_2H_4]^-$ . См. Henry P. M., J. Am. Chem. Soc., 88, 1595 (1966); Jira R., Sedlmeier J., Smidt J., App., 693, 99 (1966); Монсеев И. И. и др., ДАН, 171, 1365 (1966); общепринятым в настоящее время считается следующий механизм:



— Прим. ред.

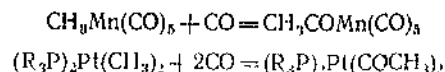
лен окисляется солями палладия в винилацетат и этилидендиацетат, а палладий восстанавливается до металла \* [47].

2. *Гидроформилирование или «оксосинтез».* В основе этого важного промышленного метода производства высших спиртов через альдегиды (обычно  $C_6-C_9$ ) лежит каталитическая реакция

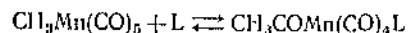


Обычно ее проводят при высоком давлении и температуре  $150^\circ$  или выше в присутствии карбонитов кобальта, образующихся непосредственно в реакционной среде при добавлении в систему солей кобальта.

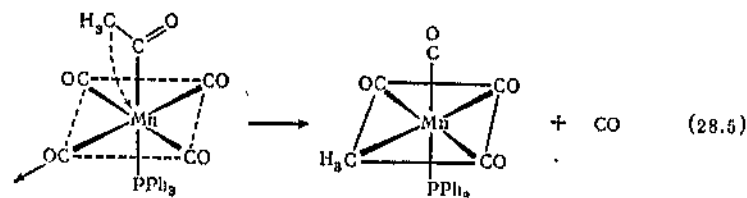
Чтобы понять механизм этой реакции, следует учесть, что в некоторых комплексах окись углерода может внедряться по связи металл — алкил:



Такие реакции обратимы. При помощи меченых атомов было показано, что в случае марганцевого комплекса атакующая молекула CO не внедряется в ацильную группу. Подобные реакции могут происходить и с другими лигандами, например с трифенилфосфином или аминами; в случае  $Ph_3P$  образуются *цис*- и *транс*-изомеры [48].



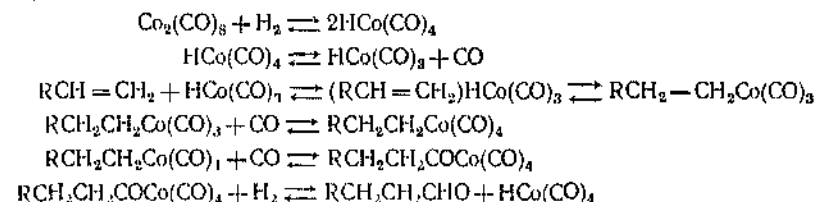
Результаты исследования реакции декарбонилирования [49] позволяют предполагать, что некоторые из этих реакций, так же как и указанные выше реакции, сопровождаются миграцией метильной группы (так называемый метильный сдвиг), а не атаккой молекулы CO по связи металл—алкил [см. уравнение (28.5)]:



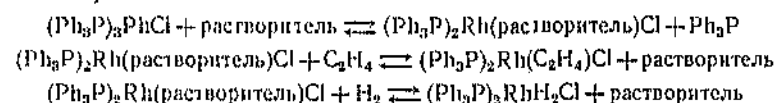
Наиболее вероятный механизм реакции гидроформилирования олефинов [50], подтвержденный имеющимися кинетическими и сте-

\* Эта реакция впервые обнаружена Моисеевым И. И., Варгафтиком М. Н. и Сыркиным Я. К. (ДАН СССР, 133, 377 (1960)); она легла в основу нового промышленного способа получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты. — Прим. ред.

хиометрическими данными, состоит в последовательном образовании карбонилгидрида металла, присоединении его по двойной связи олефина с образованием алкильного производного металла и в декарбонилировании последнего

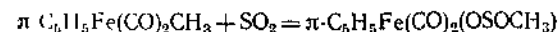


Недавно было установлено, что родиевый катализатор более эффективен, чем кобальтовый; он позволяет проводить реакцию при более низких температуре и давлении. Наиболее активным оказался комплекс  $(Ph_3P)_3RhCl$ , который в присутствии CO быстро превращается в  $(Ph_3P)_2RhCOCl$ , являющийся истинным катализатором. Родиевая каталитическая система [51] отличается также и тем, что с ее помощью можно осуществить гомогенное гидрирование олефинов и ацетиленов при обычных температуре и давлении. В этом случае роль катализатора играет сольватированный комплекс  $(Ph_3P)_2Rh(растворитель)Cl$ , способный присоединять молекулу водорода или олефина и передавать связанный водород координированной молекуле олефина; в спектре ЯМР при этом исчезает линия протона, связанного с родием, которая находится в области высоких полей. Таким образом, в системе происходят следующие обратимые реакции:



При быстром каталитическом гидрировании молекула олефина и молекула водорода, вероятно, связаны в переходном состоянии с одним и тем же атомом металла, так как известно, что время жизни молекулы этилена, координированной в квадратном комплексе, очень мало (см. стр. 180); по-видимому, присоединение поляризованной молекулы  $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$  к активированной двойной связи олефина происходит в одну стадию. Скорость реакции зависит от основности растворителя: в растворителях, прочно координирующихся с металлом, таких, как пиридин или CO, реакция протекает значительно медленнее, чем в бензоле или в спиртах.

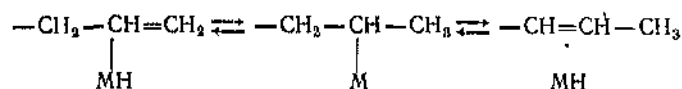
Следует также отметить, что по связи металл—углерод может внедриться и двуокись серы, давая сульфидные эфиры [52], например



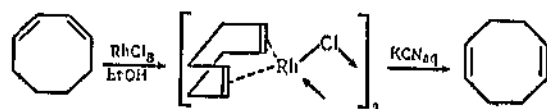


что открывает возможность осуществления реакции, аналогичной гидроформилированию. Наконец укажем, что при помощи катализаторов на основе соединений  $Pt^{II}$ ,  $Rh^{III}$  или  $Co_2(CO)_8$  олефины можно ввести в реакцию гидроксилирования [53].

3 *Изомеризация олефинов* В условиях реакции гидроформилирования олефины подвергаются изомеризации. Катализатором этого превращения может служить не только  $HCo(CO)_4$ , но и соли платиновых металлов, такие как  $RhCl_3(aq)$  или  $PdCl_2$ , в этаноле или подобных ему растворителях. Сейчас еще не ясно [54], протекает ли эта реакция через промежуточное образование  $\pi$ -циклических комплексов или, что более вероятно, через гидриды \*



В некоторых случаях удается обнаружить  $\pi$ -комплекс изомеризованной молекулы циклического олефина с металлом, например

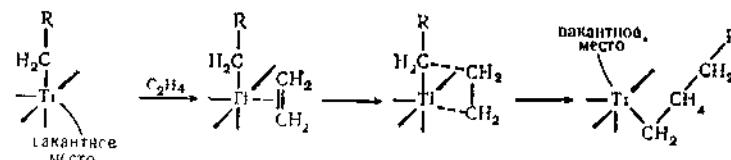


4. *Полимеризация олефинов и ацетиленов*. Известно, что олефины полимеризуются при действии алкилов лития. Однако в промышленности чаще всего применяют катализаторы типа катализаторов Циглера, которые позволяют вести полимеризацию  $\alpha$ -олефинов при обычной температуре и атмосферном давлении, с их помощью можно также получить двойные и тройные сополимеры со стиролом, бутадиеном или дициклопентадиеном. Этот процесс разработал Циглер, обнаруживший, что этилен полимеризуется при комнатной температуре и атмосферном давлении в растворе углеводорода, содержащем алкилы алюминия и хлориды титана. Вслед за его открытием появилось множество работ по полимеризации отдельных олефинов или их смесей при помощи различных солей или комплексов переходных металлов в качестве сокатализаторов. Обычные циглеровские каталитические системы гетерогенны, и реакция, вероятно, протекает вблизи поверхности кристаллов  $TiCl_3$  или  $TiCl_4$ . Однако

\* Интересно отметить, что изомеризация олефинов в присутствии солей палладия представляет собой пример цепной реакции в растворе, в которой роль носителя цепи (и истинного катализатора) играют соединения палладия в низшей степени окисления, вероятно  $Pd^0$ , длина цепи в зависимости от условий составляет 10—1000. Реакция ингибируется веществами, способными окислять  $Pd^0$  в  $Pd^{II}$ . См. Пестриков С. В., канд. диссертация, ИОНХ АН СССР, 1967. — Прим. перев.

полимеризацию некоторых олефинов удается провести гомогенно, например в присутствии комплекса  $(\eta-C_6H_5)_2TiCl_2$  в качестве сокатализатора.

Первой стадией реакции, по-видимому, является замещение одного иона хлора в координационной сфере иона  $Ti^{3+}$  на поверхности алкил-радикалом, источником которого служит алкил алюминия. У атома титана на поверхности одно из шести координационных мест свободно, и молекула этилена занимает его. Затем, путем промотирования электрона со связи титан — алкил на молекулярную орбиталь комплекса, через четырехцентровое переходное состояние этилен внедряется между атомом титана и алкильной группой. Далее на освободившееся координационное место вступает новая молекула этилена, и описанный процесс повторяется. Таким образом, механизм полимеризации этилена [55] можно представить следующей схемой.



Это еще один пример внедрения *цис* лиганда по связи металл—углерод, подобный рассмотренной ранее реакции с участием CO. В настоящее время уже известно много примеров реакций подобного типа [56].

Выше была уже упомянута реакция тримеризации бутадиена [35]. Этот олефин удается также димеризовать, при этом образуются углеводороды с открытой цепью, например *n*-октатриен. Бутадиен может вступать в совместную олигомеризацию с другими ненасыщенными соединениями [57]. Ацетилены полимеризуются в ароматические углеводороды и в другие соединения, а сам ацетилен превращается в циклооктатетраен. Катализаторами служат карбонилы никеля и кобальта, а также системы типа циглеровских катализаторов [58]. При действии комплексов никеля, таких, как  $NiCl_2(PR_3)_2$  в комбинации с борогидридом натрия [59], ацетилены превращаются в линейные полимеры.

Наконец, отметим реакцию димеризации этилена под действием треххлористого родия в этаноле. На основании результатов подробного исследования возможных промежуточных продуктов этой реакции при помощи ЯМР-спектров предложен следующий четырехстадийный механизм реакции: а) комплекс одновалентного родия  $[(C_2H_5)_4RhCl_2]^+$  протонируется хлористым водородом, превращаясь в дивалентное производное родия(III)  $[(C_2H_5)_4C_2H_5RhCl_2]^+$ ; б) этилен внедряется по связи  $Rh-C_2H_5$ , давая  $Rh-C_4H_9$ ; в) происходит раз-

рыв этой связи с выделением HCl и бутена, причем родий снова становится одновалентным; г) новая молекула  $C_2H_4$  координируется с одновалентным родием, регенерируя исходное соединение и замыкая каталитический цикл.

### Литература

- Annual Reports, Chemical Society, London  
В этих выпусках содержатся обзорные разделы, в частности по алкильным, олефиновым, ацетиленовым и другим  $\pi$ -комплексам  
Bennett M. A., Chem. Rev., 62, 611 (1962).  
Подробный обзор по олефиновым, ацетиленовым и алкильным комплексам.  
Bird C. W., Chem. Rev., 62, 283 (1962).  
Синтез органических соединений при помощи реакций карбонилирования.  
Birmingham J. M., Adv. Organomet. Chem., 2, 365 (1965).  
Синтез  $\pi$ - $C_5H_5$ -соединений.  
Cais M., in Patai S., ed., The Chemistry of Alkenes, Interscience—Wiley, New York, 1964.  
Комплексы металлов с олефинами  
Фишер Э., Вернер Г.,  $\pi$ -Комплексы металлов, «Мир», М., 1968.  
Обзор работ по олефиновым комплексам.  
Fritz H. P., Adv. Organomet. Chem., 1, 143 (1964).  
Молекулярные спектры  $\pi$ -комплексов  
Fritz H. P., Fischer E. O., Adv. Inorg. Chem., Radiochem., 1, 55 (1959).  
Химия  $\pi$ - $C_5H_5$ -и ареновых комплексов.  
Green M. L. H., Nagy P. L. I., Adv. Organomet. Chem., 2, 325 (1965).  
Алкильные комплексы.  
Guy R. G., Shaw B. L., Adv. Inorg. Chem., Nucl. Chem., 4, 78 (1962).  
Обзор работ по олефиновым, ацетиленовым и  $\pi$ -алкильным комплексам  
Halpern J., Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 103 (1965).  
Обзор по гомогенным реакциям гидрирования, окисления олефинов, гидратации ацетилена и т. д.  
Hock R. F., Adv. Chem. Series, № 49, A. C. S., Washington, D. C., 1965.  
Широкий обзор по реакциям внедрения.  
Huggins D. K., Kaez H. D., Reiss H., ed., Progr., Solid State Chem., 1, 417 (1964).  
Каталог ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния металлорганических соединений.  
King R. B., Adv. Organomet. Chem., 2, 157 (1965).  
Реакции карбонилат-анионов, в том числе многие реакции с участием  $\pi$ -комплексов.  
King R. B., Organometallic Syntheses, Vol. I, Transition Metal Compounds, Academic Press, New York, 1965.  
Подробные сведения о методах синтеза.  
Little W. F., Survey of Prog. in Chem., 1, 133 (1963).  
Обзор работ по сандвичевым соединениям, особенно по органической химии ферроцена.  
Pettit R., Emerson G. F., Adv. Organomet. Chem., 1, 143 (1964).  
Диеновые карбонильные комплексы железа и родственные им соединения  
Plesske K., Angew. Chem. (Internat.), 1, 312, 394 (1962).  
Замещение в ядре и органические реакции ароматических  $\pi$ -комплексов.  
Подробный обзор.

- Raush M. D., Can. J. Chem., 41, 1289 (1963); Adv. Chem. Series № 37, A. C. S., Washington, D. C., 1963.  
Обзоры по  $\pi$ - $C_5H_5$ -соединениям, особенно по органическим реакциям.  
Rosenblum M., The Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Vol. I. (The Chemistry of Organometallic Compounds), Wiley New York, 1965.  
Schräuzer G. N., Adv. Organomet. Chem., 2, 1 (1965).  
Химия металлорганических соединений никеля.  
Schröder G., Oth J. F. M., Merenyi R., Angew. Chem. (Internat.), 4, 752 (1965).  
Обзор по изомерии валентных связей.  
Skinner M. A., Adv. Organomet. Chem., 2, 49 (1965).  
Прочность связи металл—углерод.  
Smith J., et al., Angew. Chem. (Internat.), 1, 80 (1962).  
Окисление олефинов, катализируемое солями палладия.  
Sternberg H. W., Wender I., Proc. I.C.C. Spec. Publ. № 13, 35 (1959) Chem. Soc. (London).  
Комплексы металлов в органическом синтезе.  
Treichel P. M., Stone F. G. A., Adv. Organomet. Chem., 1, 143 (1964).  
Соединения переходных металлов со фторпроизводными углеводородов.  
Wilkinson G., Cotton F. A., Prog. Inorg. Chem., 1, 1 (1959).  
Подробный обзор ранних работ по сандвичевым соединениям.  
Химия металлорганических соединений, сб. под ред. Г. Цейсса, «Мир», 1964.  
В сборнике содержится несколько статей по соединениям переходных металлов.
1. Edwards J., Kington G. L., Mason R., Trans. Faraday Soc., 56, 660 (1960).
  2. Green M. L. H., McCleverty J. A., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1961, 4854; Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1962, 3653.
  3. Gerloch M., Mason R., J. Chem. Soc., 1965, 296.
  4. Bennett M. J., Churchill M. R., Gerloch M., Mason R., Nature, 201, 1318 (1964).
  5. Oberhansli W. E., Dahl L. F. Inorg. Chem., 4, 150 (1965).
  - 6a. Baumgartner F. et al., Angew. Chem., 77, 866 (1965); Naturwiss., 52, 560 (1965).
  - 6b. Wong C., Yen T., Lee T., Acta Cryst., 18, 340 (1965).
  7. Dodge R. P., Schomaker V., Acta Cryst., 18, 614 (1965).
  8. Hübel W., Merenyi R., J. Organomet. Chem., 1, 213 (1964).
  9. Maillis P. M., Efraty A., Games M. L., J. Am. Chem. Soc., 87, 719 (1965).
  10. Pettit R. et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 131, 3254 (1965).
  11. Dahl L. F., Oberhansli W. F., Inorg. Chem., 4, 629 (1965).
  12. Haaland A., Acta Chem. Scand., 19, 41 (1965); Bailey M. F., Dahl L. F., Inorg. Chem., 4, 1299, 1314 (1965).
  13. Joshi K. K., Pauson P. L., Qazi A. R., Stubbs W. H., J. Organomet. Chem., 1, 471 (1964); King R. B., Bisnette M. B., Inorg. Chem., 3, 796 (1964).
  14. Hawthorne et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 1818, 2496, 3987 (1965).
  - 14b. Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E., J. Am. Chem. Soc., 87, 3988 (1965); Maki A. H., Berry T. E., J. Am. Chem. Soc., 87, 4437 (1965).
  15. Leatherstone W., Sorrie A. J. S., J. Chem. Soc., 1964, 5235; Cvetanovic et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 1827 (1965); Pritchard W. H., Orville—Thomas W. J., Theor. Chim. Acta, 3, 426 (1965).

16. Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 5176.
17. Green M. L. H. et al., J. Chem. Soc., 1963, 889, 2976; 1964; 1; J. Organomet. Chem., 1, 230 (1964).
18. Cramer R., J. Am. Chem. Soc., 86, 217 (1964); Inorg. Chem., 4, 445 (1965).
19. Mason R., Wilkinson G., in «Essays in Coordination Chemistry, Experientia Supplementa», № 9, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, p. 233.
20. Dickson R. S., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 2699; Churchill M. R., Mason R., Proc. Chem. Soc., 1964, 226.
21. Baenziger N. C., Richards G. F., Doyle J. R., Inorg. Chem., 3, 1529 (1964).
- 22a. Bailey R. T., Lippincott E. R., Steel D., J. Am. Chem. Soc., 87, 5346 (1965).
- 22b. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1962, 4821.
23. Keller C. E., Emerson G. F., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., 87, 1389 (1965).
24. Whittlock H. W., Jr., Chuah Y. N., J. Am. Chem. Soc., 87, 3605 (1965); Inorg. Chem., 4, 425 (1965).
25. См. Vogel E., Angew. Chem. (Internat.), 2, 1 (1963) and G. Schröder in reference list.
26. Hunt R. L., Wilkinson G., Inorg. Chem., 4, 1270 (1965).
27. Tate D. P., Angl J. M., Ritchey W. M., Ross B. L., Grasselli J. G., J. Am. Chem. Soc., 86, 3261 (1964).  
Эта работа содержит ссылки на различные типы соединений ацетиленов.
28. Gluck M. D., Dahl L. F., J. Organomet. Chem., 3, 200 (1965).
29. Braye E. H., Hübel W., J. Organomet. Chem., 3, 25 (1965).
30. Oberhansli W. E., Dahl L. F., J. Organomet. Chem., 3, 43 (1965); Churchill M. R., Mason R., Nature, 204, 777 (1964); Smith A. E., Acta Cryst., 18, 331 (1965).
31. Powell J., Robinson S. D., Shaw B. L., Chem. Comm., 1965, 78; Mason R., Russell D. R., Chem. Comm., 1966, 26.
32. Parshall G. W., Wilkinson G., Inorg. Chem., 1, 896 (1962).
33. Robinson S. D., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1963, 4806; 1964, 5002.
34. Dent W. T., et al., J. Chem. Soc., 1964, 1586, 1588.
35. Wilke G., Angew. Chem. (Internat.), 2, 105 (1963).
36. Lydon J. E., Nicholson J. K., Shaw B. L., Truter M. R., Proc. Chem. Soc., 1964, 421.
37. Mills O. S., Robinson G., Proc. Chem. Soc., 1964, 167.
38. Margulis T. N., et al., Winstein S. et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 3267, 3269 (1965).
39. Juvinall G. L., J. Am. Chem. Soc., 86, 4202 (1964); Surtess J. R., Chem. Comm., 1965, 567.
- 40a. Mays M. J., Wilkinson G., Nature, 203, 1167 (1964); J. Chem. Soc., 1965, 6629.
- 40b. Wilford J. B., Stone F. G. A., Inorg. Chem., 4, 93 (1965).
41. Churchill M. R., Inorg. Chem., 4, 1734 (1965).
42. Cotton F. A., McCleverty J. A., J. Organomet. Chem., 4, 490 (1965).
43. Kwiatek J., Seyler J. K., J. Organomet. Chem., 3, 421, 433 (1965); Coombes R. G., Johnson M. D., Winterton N., J. Chem. Soc., 1965, 7029; 1966A, 177; Halpern J., Maher J. P., J. Am. Chem. Soc., 87, 5361 (1965).
44. См. ссылки в работе Hayward G. C., et al., J. Chem. Soc., 1965, 6485; Dolphin D., Johnson A. W., Rodrigo R., J. Chem. Soc., 1964, 3186; Dolphin D., Johnson A. W., J. Chem. Soc., 1965, 2174.

45. Schrauzer G. N., Kohnle J., Chem. Ber., 97, 3056 (1964); see also Angew. Chem. (Internat.), 4, 117 (1965).
- 45a. Fischer E. O., Maasbol A., Angew. Chem. (Internat.), 3, 580 (1964).
- 45b. Harley R. M., Green M. L. H., private communication.
- 45c. Mills O. S., private communication; Mills O. S., Redhouse A. D., Angew. Chem. (Internat.), 4, 1082 (1965).
46. Henry P. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 3246 (1964) and references therein.
- 46a. Chem. and Eng. News, 1963, July, p. 50.
47. Stern F. W., Spector M. L., Proc. Chem. Soc., 1961, 370.
48. Mawby R. L., Basolo F., Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., 86, 3991 (1964); Kraihanzel C. S., Maples P. K., J. Am. Chem. Soc., 87, 5267 (1965).
49. Mawby R. J., Basolo F., Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., 86, 5013 (1964); see also Bannister W. D., Green M., Haszeldine R. N., Chem. Comm., 1965, 54.
50. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 83, 4023 (1961).
51. Osborne J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G., Chem. Comm., 17, 131 (1965); Chem. and Ind., 1965, 560.
52. Bibler J. P., Wojcicki A., J. Am. Chem. Soc., 86, 5051 (1964).
53. Chalk A. J., Harrod J. F., J. Am. Chem. Soc., 87, 16, 1133 (1965).
54. Harrod J. F., Chalk A. J., Davies N. R., Nature, 205, 280 (1965); Nicholson J. K., Shaw B. L., Tetrahedron Letters, 1965, 3533; Ross L., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 87, 5502 (1965).
55. Cossee P., J. Catalysis, 3, 80 (1964); Cossee P., Arlman E. J., J. Catalysis, 3, 89, 99 (1964). Общие вопросы циклопентеновой полимеризации см. также в работе: Bawn C. E. H., Ledwith A., Quart. Rev., 16, 361 (1962); Kennedy J. P., Langner A. W., Adv. in Polymer Sci., 3, 508 (1964).
56. См., например, работы: Nyholm R. S., Halpern J., 3rd Congress on Catalysis, pp. 25, 146. North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1965.
57. Müller H. et al., Angew. Chem. (Internat.), 4, 327 (1965).
58. Hubert A. J., Dale J., J. Chem. Soc., 1965, 3160 и ссылки в этой работе.
59. Luttinger L. B., Colthup E. C., J. Org. Chem., 27, 3152 (1962).
60. Cramer R. D., J. Am. Chem. Soc., 87, 4717 (1965).

## 29

ПЕРВЫЙ РЯД  
ПЕРЕХОДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ

## ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В предыдущих главах были описаны основные особенности переходных элементов и их комплексов. Последующее, более подробное описание отдельных элементов и их химических свойств предполагает знакомство с этим материалом.

В данной главе мы остановимся на свойствах элементов первого ряда переходных элементов от титана до меди. Выделение этих элементов в отдельную группу вызвано в основном двумя причинами: 1) в каждой группе, например в группах V, Nb, Ta, свойства первого элемента существенно отличаются от свойств более тяжелых элементов, поэтому нет особого смысла сравнивать их между собой; 2) химия водных растворов элементов первого ряда сравнительно

Таблица 29.1

Потенциалы ионизации первого ряда переходных элементов  
(в электрон-вольтах)

Элемент	Конфигурация	Потенциал ионизации, эв							
		первый	второй	третий	четвертый	пятый	шестой	седьмой	восьмой
Sc	$3d^1 4s^2$	6,54	12,80	24,75	73,9	92	111	138	159
Ti	$3d^2 4s^2$	6,83	13,57	27,47	43,24	99,8	120	141	171
V	$3d^3 4s^2$	6,74	14,65	29,31	48	65,2	128,9	151	174
Cr	$3d^5 4s^1$	6,76	16,49	30,95	49,6	73,2	90,6	161	185
Mn	$3d^5 4s^2$	7,43	15,64	33,69	52	76	98	119	196
Fe	$3d^6 4s^2$	7,90	16,18	30,64	57,1	78	102	128	151
Co	$3d^7 4s^2$	7,86	17,05	33,49	53	83,5	106	132	161
Ni	$3d^8 4s^2$	7,63	18,15	35,16	56	78	110	136	166
Cu	$3d^{10} 4s^1$	7,72	20,29	36,83	58,9	82	106	140	169
Zn	$3d^{10} 4s^2$	9,39	17,96	39,7	62	86	112	142	177

проста, в связи с чем при интерпретации спектров и магнитных свойств соединений этих элементов можно широко пользоваться теорией поля лигандов. В табл. 29.1 приведены потенциалы ионизации атомов первого ряда переходных элементов. В разделах, посвященных отдельным элементам, рассматривается стереохимия разных состояний окисления; за исключением нескольких особо интересных случаев, не указаны отклонения от правильной геометрии, которые можно ожидать в случае конфигураций: октаэдрической  $d^1$  и  $d^2$  (слабое искажение), октаэдрической  $d^4$  спин-свободной (две удлиненные *транс*-связи), октаэдрической  $d^4$  спин-спаренной (слабое искажение), октаэдрических  $d^9$ ,  $d^7$  спин-свободных (слабое искажение) или октаэдрических  $d^7$ ,  $d^9$  спин-спаренных (две удлиненные *транс*-связи). Далее следует остановиться на некоторых других важных особенностях этих элементов.

У нейтральных атомов энергии  $3d$ - и  $4s$ -орбиталей очень близки между собой; этим элементам отвечают конфигурации  $3d^n 4s^2$ . Исключение составляют Cr ( $3d^5 4s^1$ ) и Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ), что объясняется повышенной устойчивостью наполовину заполненной и полностью заполненной  $d$ -оболочки соответственно. Поскольку у ионов  $d$ -орбитали стабилизированы в большей степени, чем  $s$ -орбитали, то предпочтительное состояние окисления в ионных соединениях и комплексах с лигандами, не образующими  $\pi$ -связей, будет II или больше. Вследствие особенностей электронной структуры медь имеет более высокий второй потенциал ионизации, чем другие элементы, и одновалентное состояние в химии меди играет важную роль. Высокие значения третьих потенциалов ионизации указывают также на трудность реализации состояний окисления более высоких, чем II, для никеля и меди. Хотя анализ значений потенциалов ионизации позволяет судить об относительной устойчивости различных состояний окисления, однако этот вопрос очень сложен и здесь не следует делать поспешных обобщений.

В самом деле, бесполезно говорить об относительной устойчивости состояний окисления вообще, поскольку эти состояния окисления могут реализоваться лишь в определенных условиях, например в твердом состоянии, в расплаве, в парах при высоких температурах, в вакууме и т. д., и могут не существовать в водных растворах или на воздухе. Так, нельзя говорить о химии водных растворов иона  $Ti^{2+}$ , хотя кристаллический  $TiCl_3$  устойчив в вакууме до 400°. В расплаве хлорида калия титан и трихлорид титана также образуют в основном  $Ti^{II}$  и лишь исчезающе малые количества  $Ti^{IV}$ . С другой стороны, в водных растворах на воздухе устойчив только  $Ti^{IV}$ .

Однако иногда бывает полезно сравнить относительную устойчивость ионов, различающихся по заряду на единицу и находящихся в одинаковой пространственной координации с одними и теми же

лигандами, как это видно на примере потенциала пары  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$  (стр. 267) или их соединений с разными анионами. В таких случаях, как и всегда, необходимо учитывать несколько факторов (некоторые из них уже обсуждались выше): а) потенциалы ионизации атомов металла; б) ионный радиус металла; в) электронное строение ионов металла; г) природу анионов или лигандов, особенно их поляризуемость, способность к образованию донорных р $\pi$ - или акцепторных  $d\pi$ -связей; д) стереохимию комплексного иона или кристаллической решетки и е) природу растворителей или другой среды. Несмотря на сложность вопроса, можно установить некоторые закономерности, а именно:

1. От Ti до Mn наибольшая валентность, которая обычно проявляется только в оксо-соединениях, фторидах или хлоридах, соответствует общему числу  $d$ - и  $s$ -электронов в атоме. Устойчивость высшего состояния окисления уменьшается от  $\text{Ti}^{IV}$  до  $\text{Mn}^{VII}$ . После Mn, т. е. у Fe, Co и Ni, состояния с наибольшей степенью окисления получить трудно.

2. В типичных оксо-анионах, в которых валентность металла равна IV—VII, центральный атом окружен тетраэдром из атомов кислорода, в то время как в оксидах с валентностью до IV атомы металла обычно находятся в октаэдрической координации.

3. По мере возрастания степени окисления окислы данного элемента приобретают более кислый характер, а в галогенидах характер связи становится более ковалентным и возрастает склонность к гидролизу.

4. Для атомов в состоянии окисления II и III в комплексах, растворимых в воде, или в кристаллах характерны координационные числа 4 или 6, и в пределах всего первого ряда можно отметить большое сходство в отношении стехиометрии и химических свойств.

5. Состояния окисления меньше II, за исключением  $\text{Cu}^I$ , обнаруживаются только в сочетании с лигандами  $\pi$ -кислотного типа.

Таким образом, следует отметить еще раз, что существование данного состояния окисления, так же как его стереохимия, в сильной степени зависит от условий эксперимента и что многие соединения, неустойчивые при обычной температуре и давлении на воздухе, могут реально существовать в других условиях. Наконец, в связи с этим можно отметить, что некоторые конфигурации ионов переходных металлов, недостижимые обычными методами синтеза, удается осуществить внедрением в изоморфную кристаллическую решетку. Таким путем получают, например, тетраэдрический  $\text{Co}^{3+}$  в оксидах других металлов, тетраэдрический  $\text{V}^{3+}$  в решетке  $\text{NaAlCl}_4$ . Другой путь — использование лигандов определенной геометрии, таких, как фталоглицины.

Несмотря на то что было бы весьма полезно и своевременно сравнить первый, второй и третий ряды переходных элементов, это будет сделано в следующей главе.

При описании химии элементов авторы придерживались традиционной схемы, т. е. рассматривали отдельно свойства всех состояний окисления. Однако возможен и другой подход — расположение материала по  $d^n$ -электронным конфигурациям металла. Несмотря на то что при этом можно установить некоторые аналогии в спектрах и магнитных свойствах и дать им теоретическое объяснение (см. гл. 26), различия в химических свойствах соединений с конфигурациями центрального иона  $d^n$ , обусловленные природой металла, расположением энергетических уровней и особенно зарядом иона, часто оказываются более существенными, чем упомянутое выше сходство. Тем не менее такого рода перекрестное рассмотрение, например в случае ионов  $d^0 - \text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Mn}^I$ ,  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Co}^{III}$ ,  $\text{Ni}^{IV}$ , — может послужить полезным упражнением для студентов.

## 29.A. ТИТАН

Титан — первый элемент  $d$ -группы; у него имеется четыре валентных электрона,  $3d^2 4s^2$ . Наиболее устойчивым и распространенным состоянием окисления является  $\text{Ti}^{IV}$ , соединения с более низкими состояниями окисления, —I, 0, II и III, очень легко окисляются в  $\text{Ti}^{IV}$  воздухом, водой или другими реагентами. Отрыв четырех электронов требует большой затраты энергии, поэтому ион  $\text{Ti}^{4+}$  реально не существует и соединения  $\text{Ti}^{IV}$  обычно включают связи ковалентного характера. Четырехвалентный титан в некоторых отношениях сходен с элементами Si, Ge, Sn и Pb, особенно со Sn. У них близки значения ионных радиусов ( $\text{Sn}^{4+} = 0,71$ ,  $\text{Ti}^{4+} = 0,68$  А) и октаэдрических ковалентных радиусов ( $\text{Sn}^{IV} = 1,45$ ,  $\text{Ti}^{IV} = 1,36$  А);  $\text{TiO}_2$  (рутил) изоморфен  $\text{SnO}_2$  (касситерит) и при высокой температуре также окрашен в желтый цвет. Тетрахлорид титана, подобно  $\text{SnCl}_4$ , представляет собой летучую жидкость, легко гидролизуетс водой и проявляет свойства кислоты Льюиса, давая аддукты с донорными молекулами;  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{GeCl}_4$  не образуют устойчивых твердых молекулярных соединений с эфирами, в то время как  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4$  образуют их. Это различие можно объяснить тем, что атомы галогенов могут проникать в координационную сферу меньших по размеру атомов Si и Ge. Существуют также сходные галогено-анионы:  $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{GeF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiCl}_6^{2-}$ ,  $\text{SnCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PbCl}_6^{2-}$ , причем некоторые соли этих анионов изоморфны. Есть и другие общие свойства; например, тетрахлориды при аммонолизе дают амиды. Характерной особенностью соединений  $\text{Ti}^{IV}$  является то, что при их гидролизе образуются соединения со свя-

зиями Ti—O и во многих из них кислород координирован по октаэдру. Хорошо известны соединения со связями Ti—O—C, Ti—O—Si и Ti—O—Sn.

Данные о стереохимии соединений титана приведены в табл. 29.А.1.

Таблица 29.А.1

Состояния окисления титана и стереохимия его соединений

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия соединения	Примеры
Ti <sup>-1</sup>	6	Октаэдр	Ti(dipy) <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ti <sup>0</sup>	6	»	Ti(dipy) <sub>3</sub>
Ti <sup>II</sup> , d <sup>2</sup>	6	π-Комплекс	(π-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ti, (π-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(CO) <sub>2</sub>
Ti <sup>III</sup> , d <sup>1</sup>	6	Октаэдр	TiCl <sub>3</sub>
Ti <sup>IV</sup> , d <sup>0</sup>	6	»	TiF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , [Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , TiCl <sub>3</sub> ·3TiF <sub>4</sub>
	4 <sup>a</sup>	Тетраэдр	TiCl <sub>4</sub>
	5	π-Комплекс	(π-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
	5	Искаженная тригональная бипирамида	K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	5	Квадратная пирамида	TiO(acac) <sub>2</sub> (?)
	5	?	TiX <sub>4</sub> ·NMe <sub>3</sub>
	6 <sup>b</sup>	Октаэдр	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , Ti(acac) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; [Cl <sub>2</sub> PO)TiCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ; [Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al] <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>
	7	Структура типа ZrΓ <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	[Ti(O <sub>2</sub> )F <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
	8	Додекаэдр	TiCl <sub>4</sub> (dars) <sub>2</sub> <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния.

<sup>b</sup> В некоторых формах TiO<sub>2</sub> и в BaTiO<sub>3</sub> наблюдаются искажения.

<sup>c</sup> dars = o-фениленбис(диметиларсен). Атомы Al образуют удлиннный тетраэдр, атомы Cl — сжатый тетраэдр.

### 29.А.1. Элемент

Титан сравнительно широко распространен в земной коре (0,6%). Главные руды титана — *ильменит* FeTiO<sub>3</sub> и *рутил* — одна из кристаллических модификаций TiO<sub>2</sub>. Обычный способ выделения чистых металлов — восстановление с углем — в данном случае непригоден ввиду образования устойчивого карбида титана. Кроме того, при повышенной температуре металл проявляет высокую активность по отношению к кислороду и азоту. Но поскольку титан обладает, по-видимому, уникальным комплексом свойств, необходимых в металлургии, в промышленности был разработан другой, сравнительно дешевый способ получения (процесс Кролля).

Ильменит или рутил обрабатывают углем и хлором при температуре красного каления. При этом получают TiCl<sub>4</sub>, который перегоняют для очистки от примесей, таких, как FeCl<sub>3</sub>. Затем TiCl<sub>4</sub> восстанавливают расплавленным магнием при ~800° в атмосфере аргона. При этом получают металлический титан в виде губчатой массы, из которой удаляют избыток Mg и MgCl<sub>2</sub> возгонкой при ~1000°. Используя электрическую дугу в атмосфере аргона или гелия, губчатый титан переплавляют в слитки.

Титан высокой степени чистоты можно получить в лабораторных масштабах по методу ван Аркеля — де Бура (пригодного также и для других металлов), при котором тщательно очищенный TiI<sub>4</sub> возгоняют и разлагают на горячей проволоке в вакууме.

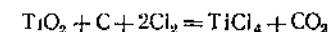
Металл имеет гексагональную плотноупакованную структуру и по твердости, тугоплаваемости (т. пл. 1680±10°, т. кип. 3260°) хорошей тепло- и электропроводности напоминает другие переходные металлы, такие, как железо, никель и др. Однако в отличие от других металлов с аналогичными механическими и термическими свойствами титан необычайно стоек по отношению ко всякого рода коррозии и поэтому совершенно незаменим в производстве турбин, а также в химическом машиностроении и судостроении.

Несмотря на то что при обычных температурах титан довольно инертен, при повышенной температуре он непосредственно соединяется с большинством неметаллов, например с водородом, галогенами, кислородом, азотом, углеродом, бором, кремнием и серой. Образующиеся при этом нитрид TiN, карбид TiC и бориды TiB и TiB<sub>2</sub> представляют собой очень устойчивые, твердые и тугоплавкие вещества.

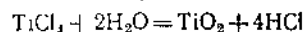
Как уже отмечалось, коррозионная стойкость является одним из наиболее ценных свойств титана для технологии. На металл не действуют минеральные кислоты при комнатной температуре и даже горячие водные щелочи. Он растворяется в горячей HCl с образованием соединений Ti<sup>III</sup>; в горячей азотной кислоте образуется водный окисел, слабо растворимый в кислотах и основаниях. Лучшим растворителем для титана является HF или кислоты с добавкой ионов фтора. В такой среде титан переходит в раствор и сохраняется в нем в виде комплексов с фтором.

### 29.А.2. Соединения четырехвалентного титана

**Галогениды титана(IV).** Четыреххлористый титан обычно получают в лаборатории, пропуская хлор над горячей смесью двуокиси титана и угля



$\text{TiCl}_4$  — бесцветная жидкость (т. пл.  $23^\circ$ , т. кип.  $137^\circ$ ) с неприятным запахом. Она сильно дымит во влажном воздухе и быстро, хотя и не мгновенно, гидролизуется



В присутствии небольшого количества  $\text{HCl}$  или при недостатке  $\text{H}_2\text{O}$  идет неполный гидролиз с образованием оксохлоридов, а в концентрированной  $\text{HCl}$  титан остается в растворе вследствие образования хлоро-комплексов  $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$  и  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ . Соли последнего можно осадить при введении катионов, например  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{Cs}^+$ . При прямом взаимодействии паров  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  под давлением 1 атм образуются соединения общего состава  $\text{M}_2^+\text{TiCl}_6$ , окрашенные в различные цвета от зеленого до желтого [1].  $\text{TiCl}_4$  является сильной кислотой Льюиса и образует соединения  $\text{R}_2\text{OTiCl}_4$  и  $(\text{R}_2\text{O})_2\text{TiCl}_4$  с разными кислородсодержащими донорами, такими, как сложные эфиры, спирты и простые эфиры. Аддукты образуются также и с соединениями P, As и S, выступающими в качестве доноров; как правило, титан имеет в этих соединениях координационное число 6 [2]; многие из них нерастворимы, и координационное число титана точно не установлено. В аддуктах с триметиламином  $\text{TiX}_4 \cdot \text{NMe}_3$  (стр. 215) координационное число, как правило, равно 5, а в комплексе с *o*-фениленбисдиметиларсином координационное число равно 8. Было показано, что кристаллический аддукт  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$  является димером с двумя мостиками из атомов хлора между атомами титана, имеющими октаэдрическую координацию и связанными с кислородом.

$\text{TiBr}_4$  и  $\text{TiI}_4$  по свойствам напоминают хлорид, но при комнатной температуре они являются кристаллическими веществами, изоморфными  $\text{SiI}_4$ ,  $\text{GeI}_4$  и  $\text{SnI}_4$ , с молекулярной решеткой.

$\text{TiF}_4$ , который можно получить обработкой  $\text{TiCl}_4$  фтористым водородом, представляет собой белый порошок. По-видимому,  $\text{TiF}_4$  — ионное соединение, хотя точно это не установлено. Однако оно является кислотой Льюиса, образует комплексы, аналогичные комплексам  $\text{TiCl}_4$ , и легко присоединяет ионы  $\text{F}^-$ , превращаясь в ион гексафторотитаната  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , различные соли которого хорошо известны. Ион  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  устойчив в водном растворе; он был охарактеризован при помощи ЯМР-спектров и спектров комбинационного рассеяния [3a].

**Оксид титана; сложные окислы.** Двуокись титана  $\text{TiO}_2$  известна в трех кристаллических модификациях: рутил, анатаз и брукит — все они встречаются в природе. В наиболее распространенной модификации — рутиле — титан имеет октаэдрическую координацию. Эта структура уже обсуждалась ранее (стр. 66, ч. 1), поскольку она является типичной для соединений общей формулы  $\text{MX}_2$ . Анатаз и брукит построены в виде сильно искаженного октаэдра из атомов

кислорода, координированных вокруг каждого атома титана, два из которых расположены довольно близко. Ввиду того что рутил чаще встречается в природе, эту модификацию считали самой устойчивой, однако последние термодинамические данные показывают, что анатаз на 2—3 ккал/моль более устойчив, чем рутил [36].

**Двуокись титана** находит применение в качестве белого красителя. Встречающиеся в природе разновидности двуокиси обычно окрашены, иногда даже в черный цвет, примесями, такими, как железо. Вещество, используемое в качестве красителя, обычно получают гидролизом  $\text{TiOSO}_4$  или окислением  $\text{TiCl}_4$  (в паровой фазе). Растворимость  $\text{TiO}_2$  в значительной степени зависит от способа получения и условий термической обработки. Сильно прокаленные образцы совершенно инертны.

Гидроокиси  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , по-видимому, вообще не существует, а осадок, выпадающий при добавлении оснований к растворам солей  $\text{Ti}^{IV}$ , представляет собой гидратированную форму  $\text{TiO}_2$ . Это вещество растворяется в концентрированных щелочах, и из таких растворов можно выделить гидратированные титанаты общей формулы  $\text{M}_2^+\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2^+\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

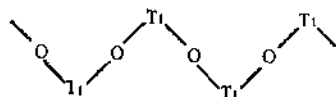
Известно много веществ с общим названием «титанаты», некоторые из них применяют в промышленности. Почти все они имеют структуру смешанных оксидов металлов, описанную в гл. 2 (стр. 68, ч. 1). Названия двух соединений титана:  $\text{FeTiO}_3$  — ильменита и  $\text{CaTiO}_3$  — перовскита, для которых впервые было установлено их строение, в настоящее время используют для классификации структур всех титанатов.

Примерами титанатов со структурой ильменита являются  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{CoTiO}_3$  и  $\text{NiTiO}_3$ , титанаты со структурой перовскита —  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$ . Известны также титанаты со структурой шпинели —  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . Особый интерес представляет титанат бария, который является ферроэлектриком. Природу этого свойства можно объяснить, рассмотрев структуру этого соединения. Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  настолько велики по сравнению с небольшими ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , что последние совершенно свободно «висят» в своих октаэдрических пустотах. Если кристалл этого вещества поместить в электрическое поле, он сильно поляризуется, так как ион  $\text{Ti}^{4+}$  легко смещается в сторону от центра октаэдра. Это и вызывает необычно сильную электрическую поляризацию кристалла в целом.

Единственное соединение, в котором установлено присутствие изолированных ионов титаната, — это  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ . Это вещество имеет структуру  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ , очень близкую структуре  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Оно содержит отдельные группы  $\text{TiO}_4$  в виде умеренно искаженных тетраэдров.  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  имеет совершенно другую, но не шпинельную структуру. В этом соединении октаэдры  $\text{TiO}_6$  расположены слоями, которые соединены между собой атомами кислорода.



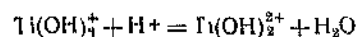
**Химия водных растворов; оксо-соли.** Гидратированный ион  $Ti^{4+}$  в растворе не может существовать из-за очень большого отношения заряда иона к его радиусу. Из водных растворов, содержащих гидролизованые соединения, можно осадить основные оксо-соли или гидраты окислов. Несмотря на то что ранее часто говорили об ионе титанила  $TiO^{2+}$ , этот ион, по-видимому, не существует ни в растворах, ни в кристаллических солях типа  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ . Эта соль состоит из цепей  $(TiO)_{n+}^{2n+}$ ,



соединенных в кристалле сульфато-группами, каждая из которых связана с тремя ионами металла; молекулы воды связаны с атомами титана так, что последние окружены почти правильными октаэдрами из атомов кислорода.

Полагают, что группа  $TiO$  присутствует [4] в некоторых соединениях общей формулы  $TiO(\beta\text{-дикетон})_2$ . Но  $TiO(\text{ацетилацетонат})_2$ , по-видимому, существует не только в виде мономерных молекул, но и в форме димеров с мостиками  $Ti-O-Ti$ . Другим примером соединения с таким оксо-мостиком является  $[Ti(OCOCH_3)_3]_2O$ .

В разбавленных растворах хлорной кислоты, по-видимому, существует следующее равновесие:

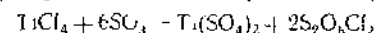


причем каждая форма содержит титан почти точно в октаэдрической координации, как в  $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$ . В растворах серной кислоты, помимо указанных, существуют и другие соединения, такие, как  $Ti(OH)_3HSO_4$  и  $Ti(OH)_2HSO_4^+$ . При увеличении значения pH происходит полимеризация и дальнейший гидролиз, приводящие к образованию коллоидного раствора или к осаждению водной  $TiO_2$ .

Если в растворе присутствуют ионы галогенов или другие анионы, способные координироваться с металлом, образуются различные комплексные соединения; в растворах HF преобладает ион  $TiF_6^{3-}$ .

Характерная реакция подкисленных растворов солей титана — появление интенсивной желто-оранжевой окраски при добавлении перекиси водорода. Эту реакцию можно использовать для колориметрического определения как солей  $Ti^{IV}$ , так и перекиси водорода. Окрашенные соединения, которые разрушаются в присутствии иона  $F^-$ , по-видимому, содержат группу пероксотитанила  $TiO_2^{2+}(aq)$ . Удалось выделить следующие пероксо-комплексы:  $(NH_4)_3[TiF_6O_2]$  и  $K_3[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$  [5]. Известно сравнительно мало солей с

оксо-анионами. Сульфат можно получить в результате реакции



Безводный нитрат представляет собой весьма интересное летучее соединение (т. пл.  $58^\circ$ ), которое получают [6a] при действии  $N_2O_5$  на гидратированный нитрат  $Ti^{IV}$ . Он легко вступает в реакцию с органическими соединениями, причем такая реакция сопровождается воспламенением или взрывом. Предполагают [6b], что при этом образуется очень реакционноспособный радикал  $NO_2$ . Структура безводного нитрата, в котором Ti имеет координационное число 8,

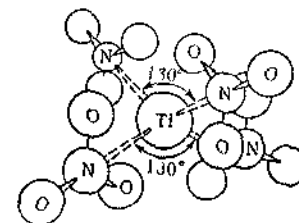
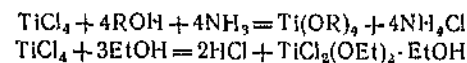


Рис. 29 А 1 Структура нитрата титана(IV). Каждая группа  $NO_2$  играет роль бидентатного лиганда и расположена так, что вокруг атома N имеется слегка искаженный тетраэдр  $Ti-O-N$  (по данным работы [6b])

приведена на рис. 29 А 1. Это особый случай додекаэдрической структуры (см. предыдущие объяснения на стр. 161, ч. 1).

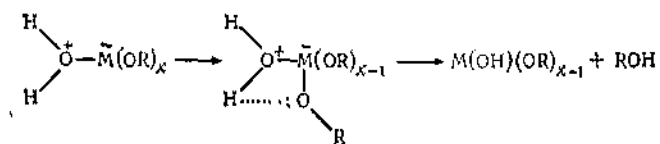
**Алкоксиды.** Многие хлориды металлов сольватируются и (или) частично сольволизуются спиртами, но в отсутствие основания, например этокси-иона, аммиака, пиридина и т. д., замещение хлорида бывает неполным. Алкоксиды титана были изучены весьма подробно. Показано, что по свойствам они аналогичны титанным алкоксидам переходных металлов, таких, как Hf, Ce, V, Nb, Fe, U, которые здесь не будут рассматриваться подробно. Эти соединения можно получить по следующей схеме:



Алкоксиды титана представляют собой жидкости или твердые вещества, которые можно очистить перегонкой или возгонкой. Они растворимы в органических растворителях типа бензола, чрезвычайно легко гидролизуются даже в присутствии следов воды, причем легкость гидролиза понижается по мере роста длины цепи алкильной группы. Первым актом гидролиза, по-видимому, является внедрение молекулы воды в координационную сферу металла; затем протон молекулы  $H_2O$  реагирует с атомом кислорода группы



—OR, образуя водородную связь, что и приводит к гидролизу



Вероятно, наиболее важной чертой алкоксидов титана и других металлов является их полимерная структура, хотя в некоторых случаях, особенно в очень разбавленных растворах, известны и мономерные соединения. Твердый  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  является тетрамером [7], структура которого приведена на рис. 29.А.2. В такой компактной упаковке каждый атом Ti имеет октаэдрическую координацию.

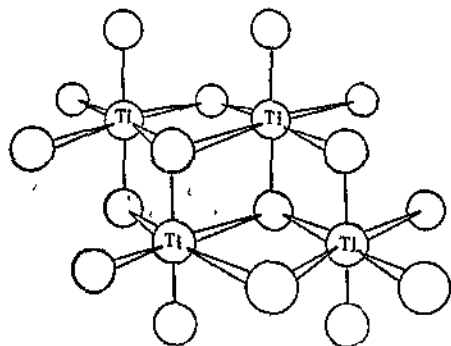


Рис 29 А 2 Структура кристаллического тетрамера  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Указаны только атомы Ti и O

Однако в бензольном растворе [8а] это соединение, как и большинство других соединений общей формулы  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , становится тримером. Исключительная склонность этих полимеров к гидролитическому расщеплению даже в присутствии следов влаги затрудняет точные измерения молекулярного веса в растворе, но все-таки существование тримеров можно считать доказанным. Характерны для алкоксидов также реакции вытеснения [8а]. Частично гидролизованные полимеры могут содержать в качестве мостиков группы OH или O.

При рассмотрении соединений Ti с кислородсодержащими лигандами нельзя не упомянуть о том, что титан образует ацетилацетонат  $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$  с обычной октаэдрической координацией; это соединение является мономером и не проводит электрического тока. При реакции его с  $\text{FeCl}_3$  основным продуктом является  $[\text{Ti}(\text{acac})_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$  [9].

**Азотсодержащие соединения.** Лиганды, содержащие атом азота, реагируют с галогенидами титана, по-видимому, так, что вначале образуются аддукты, от которых далее в присутствии основания, являющегося катализатором, отщепляется молекула галогеноводорода. Так, при реакции разбавленного газообразного  $\text{NH}_3$  с  $\text{TiCl}_4$  образуется продукт присоединения, но в избытке аммиака протекает аммонолиз, при котором вместо трех связей  $\text{Ti}-\text{Cl}$  возникают три связи  $\text{Ti}-\text{NH}_2$ . При дальнейшем замещении оставшаяся связь  $\text{Ti}-\text{Cl}$  приобретает более ионный характер, но даже в жидком аммиаке аммонолизу подвергаются только три связи. Первичные и вторичные амины реагируют аналогичным образом, в результате чего образуются оранжевые или красные твердые вещества, например  $\text{TiCl}_2(\text{NHR})_2$  и  $\text{TiCl}_3\text{NR}_2$ , которые способны далее сольватироваться аминами.

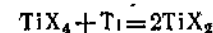
При действии алкиламидов лития  $\text{LiNR}_2$  на  $\text{TiCl}_4$  образуются жидкие или твердые соединения типа  $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ , которые, подобно алкоксидам, легко гидролизуются водой с выделением аминов.

При реакции с четвертичными аминами более вероятно образование простых продуктов присоединения. Например,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  образует  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{TiBr}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , которые в бензольном растворе являются мономерами [10]. При этом, однако, также происходит восстановление — правда, не вполне ясно, каким образом — и образуются соединения  $\text{Ti}^{III}$ .

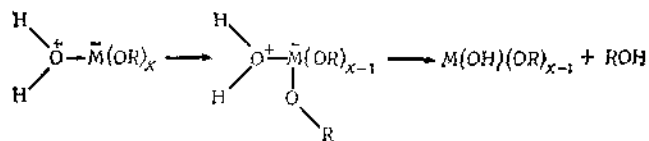
### 29.А.3. Соединения титана в более низких состояниях окисления

Состояния окисления —I и 0 для титана известны только в особых случаях, например в комплексах с 2,2'-дипиридилем:  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{dipy})_2] \cdot 3,5\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и  $[\text{Ti}(\text{dipy})_2]$ . Эти соединения образуются соответственно в виде черных пластинок или, пурпурных игл, при восстановлении  $\text{TiCl}_4$  литием в присутствии 2,2'-дипиридила, растворенного в тетрагидрофуране. Эти комплексы, по-видимому, стабилизированы за счет делокализации электронной плотности на ароматических кольцах (при этом есть некоторые сомнения в оценке нормальной степени окисления; см. стр. 154). Они легко окисляются на воздухе.

Известно всего несколько соединений титана(II), и все они крайне неустойчивы в водном растворе, поскольку  $\text{Ti}^{II}$  окисляется водой; правда, в литературе есть указания на то, что сильно охлажденные растворы  $\text{TiO}$  в разбавленной  $\text{HCl}$  содержат ионы  $\text{Ti}^{II}$ , которые существуют в течение некоторого времени. Хорошо изучены следующие соединения титана(II):  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiBr}_2$ ,  $\text{TiI}_2$  и  $\text{TiO}$ . Галогениды легко можно получить восстановлением тетрагалогенидов титаном



—OR, образуя водородную связь, что и приводит к гидролизу



Вероятно, наиболее важной чертой алкоксидов титана и других металлов является их полимерная структура, хотя в некоторых случаях, особенно в очень разбавленных растворах, известны и мономерные соединения. Твердый  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  является тетрамером [7], структура которого приведена на рис. 29.А.2. В такой компактной упаковке каждый атом Ti имеет октаэдрическую координацию.

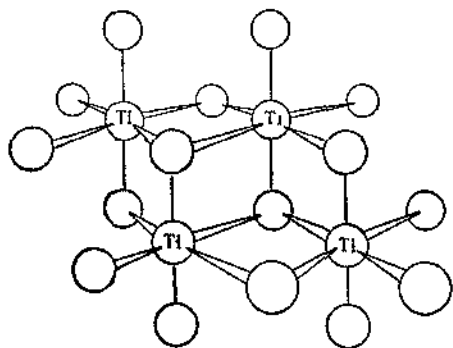


Рис. 29.А.2. Структура кристаллического тетрамера  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Указаны только атомы Ti и O.

Однако в бензольном растворе [8а] это соединение, как и большинство других соединений общей формулы  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , становится тримером. Исключительная склонность этих полимеров к гидролитическому расщеплению даже в присутствии следов влаги затрудняет точные измерения молекулярного веса в растворе, но все-таки существование тримеров можно считать доказанным. Характерны для алкоксидов также реакции вытеснения [8а]. Частично гидролизованные полимеры могут содержать в качестве мостиков группы OH или O.

При рассмотрении соединений Ti с кислородсодержащими лигандами нельзя не упомянуть о том, что титан образует ацетилацетонат  $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$  с обычной октаэдрической координацией; это соединение является мономером и не проводит электрического тока. При реакции его с  $\text{FeCl}_3$  основным продуктом является  $[\text{Ti}(\text{acac})_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$  [9].

**Азотсодержащие соединения.** Лиганды, содержащие атом азота, реагируют с галогенидами титана, по-видимому, так, что вначале образуются аддукты, от которых далее в присутствии основания, являющегося катализатором, отщепляется молекула галогеноводорода. Так, при реакции разбавленного газообразного  $\text{NH}_3$  с  $\text{TiCl}_4$  образуется продукт присоединения, но в избытке аммиака протекает аммонолиз, при котором вместо трех связей Ti—Cl возникают три связи Ti—NH<sub>2</sub>. При дальнейшем замещении оставшаяся связь Ti—Cl приобретает более ионный характер, но даже в жидком аммиаке аммонолизу подвергаются только три связи. Первичные и вторичные амины реагируют аналогичным образом, в результате чего образуются оранжевые или красные твердые вещества, например  $\text{TiCl}_2(\text{NHR})_2$  и  $\text{TiCl}_3\text{NR}_2$ , которые способны далее сольватироваться аминами.

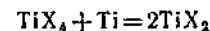
При действии алкиламинов лития  $\text{LiNR}_2$  на  $\text{TiCl}_4$  образуются жидкие или твердые соединения типа  $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ , которые, подобно алкоксидам, легко гидролизуются водой с выделением аминов.

При реакции с четвертичными аминами более вероятно образование простых продуктов присоединения. Например,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  образует  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{TiBr}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , которые в бензольном растворе являются мономерами [10]. При этом, однако, также происходит восстановление — правда, не вполне ясно, каким образом — и образуются соединения  $\text{Ti}^{III}$ .

### 29.А.3. Соединения титана в более низких состояниях окисления

Состояния окисления —I и 0 для титана известны только в особых случаях, например в комплексах с 2,2'-дипиридом:  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{dipy})_3] \cdot 3,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $[\text{Ti}(\text{dipy})_3]$ . Эти соединения образуются соответственно в виде черных пластинок или пурпурных игл при восстановлении  $\text{TiCl}_4$  литием в присутствии 2,2'-дипиридила, растворенного в тетрагидрофуране. Эти комплексы, по-видимому, стабилизированы за счет делокализации электронной плотности на ароматических кольцах (при этом есть некоторые сомнения в оценке нормальной степени окисления; см. стр. 154). Они легко окисляются на воздухе.

Известно всего несколько соединений титана(II), и все они крайне неустойчивы в водном растворе, поскольку  $\text{Ti}^{II}$  окисляется водой, правда, в литературе есть указания на то, что сильно охлажденные растворы  $\text{TiO}$  в разбавленной  $\text{HCl}$  содержат ионы  $\text{Ti}^{II}$ , которые существуют в течение некоторого времени. Хорошо изучены следующие соединения титана(II):  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiBr}_2$ ,  $\text{TiI}_2$  и  $\text{TiO}$ . Галогениды легко можно получить восстановлением тетрагалогенидов титаном



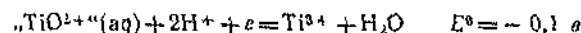
или диспропорционированием тригалогенидов



причем летучие тетрагалогениды удаляются перегонкой.

TiO получают нагреванием  $\text{TiO}_2$  с Ti. Окись титана имеет структуру каменной соли, но со многими вакансиями, так что вещество строго стехиометрического состава TiO встречается редко.

Известно очень много соединений титана(III). При электролитическом или химическом (например, цинком в кислоте) восстановления соли титана(IV) в воде образуются фиолетовые растворы, содержащие ион  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Эти растворы являются очень мягкими и быстродействующими восстановителями и их используют в количественном анализе



Они способны восстанавливать атмосферный кислород, и поэтому их хранят в запаянных ампулах в атмосфере водорода или азота.

Из водных растворов  $\text{Ti}^{III}$ , содержащих ионы хлора, можно получить кристаллический фиолетовый гексагидрат  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Если же водный раствор покрыт слоем эфира и насыщен HCl, получается зеленый гексагидрат. Возможно, это изомеры, подобные известным изомерам  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (см. стр. 175, ч. I). Безводный  $\text{TiCl}_3$  в виде фиолетового порошка образуется при пропускании  $\text{TiCl}_4$  с избытком водорода через раскаленную докрасна трубку ( $\sim 650^\circ$ ) и с последующим быстрым охлаждением горячих газов. При нагревании выше  $500^\circ$   $\text{TiCl}_3$  диспропорционирует (см. выше). Известны и другие галогениды титана(III), в том числе  $\text{TiF}_3$ .

Как и следовало ожидать,  $\text{Ti}^{III}$  обладает более основными свойствами, чем  $\text{Ti}^{IV}$ . Пурпурный осадок, полученный при добавлении основания к растворам солей  $\text{Ti}^{III}$ , не проявляет амфотерных свойств. Его формулу обычно записывают в виде  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , но, по-видимому, правильнее считать, что это гидратированная окись  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Безводный окисел  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  со структурой корунда можно получить нагреванием  $\text{TiO}_2$  до  $1000^\circ$  в токе водорода с парами  $\text{TiCl}_4$ . Он обладает исключительной устойчивостью и растворяется только в кислотах, обладающих окисляющей способностью.

$\text{Ti}^{III}$  образует множество двойных и сложных сульфо-солей, например  $\text{NH}_4\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbTi}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , строение которых неизвестно, а также квасцы  $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , содержащие ионы  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Существует также зеленый безводный сульфат  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , структура которого также неизвестна. Наиболее изученными галогенидными комплексами  $\text{Ti}^{III}$  являются пентахлороаквотитан(III)  $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и гексафторотитан(III)  $[\text{TiF}_6]^{3-}$ , которые кристаллизуются с катионами щелочных металлов. Опи-

саны также соединения общей формулы  $\text{M}_2^I\text{TiF}_6$ , структура которых неизвестна. По видимому, они содержат октаэдрические группы  $\text{TiF}_6$ , образующиеся за счет обобществления  $\text{F}^-$ -ионов.

$\text{TiCl}_3$  реагирует со многими веществами, обладающими донорными свойствами: эфирами, нитрилами, спиртами, кетонами и аминами, — образуя соединения состава  $\text{TiCl}_3 \cdot n\text{L}$ , где  $n=1,2$  или 3 в зависимости от лиганда L и условий реакции [11]. Вообще структуры этих комплексов не изучены. Соединения с  $n=3$ , вероятно, имеют октаэдрическое строение.  $\text{TiX}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в отличие от своих ванадиевых аналогов, которые являются мономерами с координационным числом 5, обладает весьма ограниченной растворимостью, что не позволяет установить его молекулярный вес. Соединение  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$  при температуре ниже  $100^\circ$  отщепляет две молекулы TGF и образующееся соединение  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{TGF}$  диспропорционирует на  $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{TGF}$  (желтый сублимиат) и  $\text{TiCl}_3$  при  $150-200^\circ$ , что на несколько сот градусов ниже температуры диспропорционирования самого  $\text{TiCl}_3$  [12].

Подробно изучены комплексы  $\text{Ti}(\text{acac})_3$  и его аналог с бензоил-ацетоном [4], они легко окисляются на воздухе в  $\text{TiO}(\text{дикетонат})_2$ .

Ион  $\text{Ti}^{III}$  представляет собой систему с одним d-электроном, и в октаэдрическом поле лигандов его конфигурация должна быть  $t_{2g}^3$ . Поэтому можно ожидать появления одной полосы поглощения (переход  $t_{2g} \rightarrow e_g$ ), и она действительно наблюдается у некоторых соединений. Спектр иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  приведен и обсужден на стр. 63. Присущая иону фиолетовая окраска обусловлена этой полосой поглощения, расположенной так, что в проходящем свете содержится красная и лишь частично голубая компоненты.

Магнитные свойства соединений  $\text{Ti}^{III}$  изучены весьма подробно [13]. Несмотря на то что ион  $d^1$  в электростатическом поле симметрии  $O_h$  вследствие спин-орбитального взаимодействия должен проявлять магнитный момент, зависящий от температуры, а  $\mu_{эфф}$  должно стремиться к нулю при  $0^\circ \text{K}$ , два эффекта — искажение симметрии поля и образование ковалентной связи (приводящее к делокализации электрона) — вызывают выравнивание  $\mu_{эфф}$ , значения которого изменяются от  $1,5 \mu_B$  при  $80^\circ \text{K}$  до  $\sim 1,8 \mu_B$  при  $300^\circ \text{K}$ . Значение  $\mu_{эфф}$  при комнатной температуре близко к  $1,7 \mu_B^*$ .

В комплексе  $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{TiCl}]_2$ , по-видимому, имеется термическое равновесие между синглетным и триплетным состояниями, которое связано со взаимодействием  $\text{Ti} - \text{Ti}$  через мостики из атомов хлора [14].

\* См. У д а ч и н Ю. М., канд. диссертация, ИОНХ АН СССР, 1957. — Прим. ред.

## 29.Б. ВАНАДИЙ

Максимальная степень окисления, которую может проявить ванадий, равна  $+V$ . Химические свойства ванадия в этом состоянии окисления до некоторой степени напоминают свойства элементов группы фосфора. Несмотря на то что  $VV$  действительно образует ванадаты, последние имеют мало общего с фосфатами и по химическим свойствам и по строению, однако оксохлориды  $VOCl_3$  и  $POCl_3$  весьма похожи и представляют собой легко гидролизующиеся жидкости.

Состояния окисления и стереохимия соединений ванадия приведены в табл. 29.Б.1.

Таблица 29 Б 1

Состояния окисления ванадия и стереохимия его соединений

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия соединения	Примеры
$V^{-I}$	6	Октаэдр	$K_5[V(CN)_5NO]$ , $V(CO)_6^+$ , $Li[V(dipy)_3]$ , $4C_4H_9O$
$V^0$	6	»	$V(CO)_6$ , $V(dipy)_3$ , $V[C_2H_4(PMe_2)_2]_3$
$VI, d^1$	6	»	$[V(dipy)_3]^+$
	7	$\pi$ -Комплекс ?	$[V(CO)_4arene]^+$
$VII, d^2$	6	Октаэдр	$Rh_3PAuV(CO)_8$
$VIII, d^2$	4	Тетраэдр	$[V(H_2O)_6]^{3+}$ , $[V(CN)_6]^{4-}$
	5	Тригональная бипирамида	$[VCl_4]^-$ , $trans VCl_3(SMe_2)_2$
$VIV, d^1$	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	$[V(NH_3)_6]^{3+}$ , $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$ , $VF_3$
	4	Тетраэдр	$VCl_4$
	5	Тетрагональная пирамида	$VO(acac)_2$
	6 <sup>a</sup>	?	$[VO(SCN)_4]^{2-}$
$VV, d^0$	8	Додекаэдр	$VO_2$ (тип рутила), $K_2VCl_9$ , $VO(acac)_2py$
	4	Тетраэдр	$VCl_4(diars)_2$
	5	Тригональная бипирамида	$VOCl_3$ , $VF_5$
	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	$VF_6^-$ , $V_2O_5$ (очень сильно искаженный октаэдр; почти треугольная бипирамида с одним удаленным атомом O)

<sup>a</sup> Наиболее важные состояния.

## 29.Б.1. Элемент

Распространение ванадия в природе оценивается в 0,02%. Известно примерно шесть минералов, содержащих ванадий, но крупные месторождения этих минералов встречаются редко. Наиболее важ-

ными минералами являются сульфид сложного строения под названием *патронит*, *ванадинит*  $[Pb_5(VO)_3Cl]$  и *карнотит*  $[K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O]$ . Последний больше ценится как источник урана, но обычно из него выделяют и ванадий.

Очень чистый ванадий применяют довольно редко, так как он, подобно титану, легко реагирует с кислородом, азотом и углеродом при повышенной температуре, характерной для термометаллургических процессов. Поскольку в технике ванадий используют главным образом в качестве присадки к легированным сталям и чугунам, которым он придает ковкость и сопротивление удару, его выпускают в виде сплава с железом под названием *феррованадий*. Очень чистый металл можно получить по методу ван Аркеля — де Буря (стр. 209).

Имеются данные о том, что чистый металл плавится при  $\sim 1700^\circ$ , но добавление небольшого количества углерода резко повышает температуру его плавления; так, ванадий, содержащий 10% углерода, плавится при  $\sim 2700^\circ$ . Чистый или почти чистый металл устойчивостью к коррозии, твердостью и стальным цветом напоминает титан. При комнатной температуре металл не взаимодействует с воздухом, водой, щелочами и неокисляющими кислотами, за исключением  $HNO_3$ . Ванадий растворяется в азотной кислоте, концентрированной серной кислоте и в царской водке.

При повышенной температуре он реагирует с большинством металлов. С кислородом ванадий образует  $V_2O_5$  с примесью низших окислов, с азотом — нитрид  $VN$ , построенный по типу соединений включения. Прямым взаимодействием элементов были получены также арсениды, силициды, карбиды и другие подобные соединения, многие из которых являются соединениями включения нестехиометрического состава.

## 29.Б.2. Галогениды ванадия

Галогениды ванадия, а также некоторые их реакции приведены в табл. 29.Б.2. *Тетрахлорид* получают не только реакцией  $V + Cl_2$ , но и при действии  $CCl_4$  на раскаленный докрасна  $V_2O_5$ , а также при хлорировании феррованадия (с последующей перегонкой для отделения  $VCl_4$  от  $Fe_2Cl_6$ ).  $VCl_4$  представляет собой маслянистую жидкость, которая мгновенно гидролизуется водой с образованием хлорида оксованадия (IV). На основании магнитных и спектральных данных установлено, что тетрахлорид ванадия имеет тетраэдрическое строение и не ассоциирован [1]. Он характеризуется высокой упругостью диссоциации, медленно теряет хлор при стоянии и быстро при кипячении, в результате чего образуется  $VCl_3$ . Поведение  $VCl_3$  и  $VBr_3$  при нагревании весьма сложно, но этот

Таблица 29.Б.2.

Галогениды ванадия

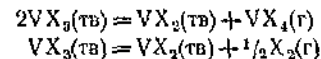
$\text{VF}_6^a$ белый т.пл. 19,5°	$\text{VF}_4$ коричневый	$\xrightarrow{\sim 325^\circ}$	$\text{VF}_3$ зеленый	$\text{VF}_2$ бледно-зеленый
	$\text{HF(l)} \uparrow 25^\circ$ $\text{VCl}_4^a$		$\text{HF(l)} \uparrow 600^\circ$	$\text{HF(l)} \uparrow 600^\circ$
	красно-коричневый	$\xrightarrow[\text{Cl}_2]{\text{кипячение}}$	$\text{VCl}_3$ фиолетовый	$\xrightarrow{>450^\circ}$ зеленый
	т.кип. 154	$\xrightarrow[\text{Br}_2]{>-2^\circ}$	$\text{VBr}_3$ черный	$\xrightarrow{>280^\circ}$ коричневый
	$\text{VBr}_4^b$		$\text{VI}_3^d$ черный	$\xrightarrow{>480^\circ}$ красный
	фуксиново-красный			

<sup>a</sup> Получают непосредственным взаимодействием элементов при повышенной температуре:  $\text{F}_2$ , 300°;  $\text{Cl}_2$ , 500°;  $\text{Br}_2$ , 150°.

<sup>b</sup> Реакция диспропорционирования: например  $2\text{VCl}_3 = \text{VCl}_4 + \text{VCl}_2$  (см. [2]).

<sup>c</sup> Выделено из паров при ~550° быстрым охлаждением до -78° (см. [2]).

процесс хорошо изучен [2]. Оба вещества претерпевают следующие превращения:



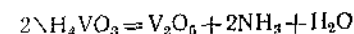
Таким образом, конечным продуктом, выделяющимся при нагревании  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VBr}_3$  и  $\text{VI}_3$  до полного удаления галогена, является дигалогенид,  $\text{VCl}_2$  термически устойчив вплоть до 1110°. Решетка  $\text{VCl}_3$  и  $\text{VBr}_3$  не молекулярная и относится к типу  $\text{BI}_3$ .

$\text{VF}_5$ , подобно  $\text{SbF}_5$ , — очень вязкая жидкость, в которой молекулы посредством мостиков из атомов фтора [3], по-видимому, образуют ассоциаты.

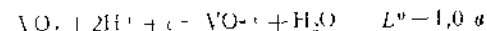
Известны также некоторые комплексные галогениды. Соли аниона  $\text{VF}_6^-$  можно получить при реакции смеси  $\text{VCl}_3$  с хлоридом щелочного металла и с  $\text{BrF}_3$ ;  $\text{K}_2\text{VCl}_6$  образуется при взаимодействии  $\text{VCl}_3$  с  $\text{KCl}$  в  $\text{ICl}$ . Комплексные фториды  $\text{V}^{III}$  имеют состав  $[\text{VF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{VF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и  $[\text{VF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ; так, при обработке  $\text{KHF}_2$  устойчивых квасцов  $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образуются зеленые кристаллы  $\text{K}_3\text{VF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что зеленые кристаллы соединения « $\text{K}_2\text{VCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ », полученные при реакции  $\text{VCl}_3$  с  $\text{KCl}$  в концентрированной  $\text{HCl}$ , являются смесью  $\text{KCl}$  и  $\text{KVCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  случайного состава [4]. В последнем соединении, так же как в гидратированных галогенидах типа  $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (которые выпадают в виде зеленых кристаллов из кислых растворов),  $\text{V}^{III}$ , по-видимому, октаэдрически окружен четырьмя молекулами воды и двумя ионами хлора. В литературе описан также ион  $\text{VCl}_6^{3-}$ .

## 29.Б.3. Химия ванадия(V)

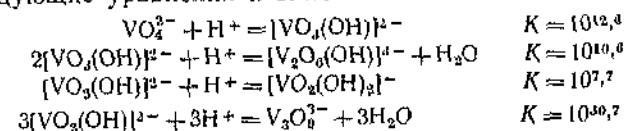
**Оксид ванадия(V) и ванадаты.** Оксид ванадия(V) получается при горении мелкоизмельченного металла в избытке кислорода, хотя при этом образуется и небольшое количество низших оксидов. Как правило, оксид ванадия(V) получают нагреванием так называемого метаванадата аммония



$\text{V}_2\text{O}_5$  — оранжевый порошок, который плавится при температуре ~650° и при охлаждении затвердевает в виде оранжевых игольчатых кристаллов ромбической системы. Если к раствору  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  добавить разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпадает кирпично-красный осадок  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Оксид ванадия слабо растворяется в воде (~0,007 г/л), образуя бледно-желтые кислые растворы. Несмотря на то что  $\text{V}_2\text{O}_5$  является кислотным оксидом и, следовательно, легко растворяется в основаниях, она также может растворяться и в кислотах. Образующиеся при этом соединения  $\text{V}^V$  — довольно сильные окислители. Так, если растворить  $\text{V}_2\text{O}_5$  в соляной кислоте, выделяется хлор и образуется соединение с  $\text{V}^{IV}$ . Оксид ванадия восстанавливается также слегка нагретой серной кислотой. Установлено следующее значение стандартного электродного потенциала



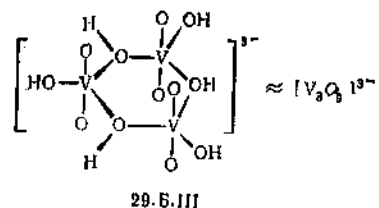
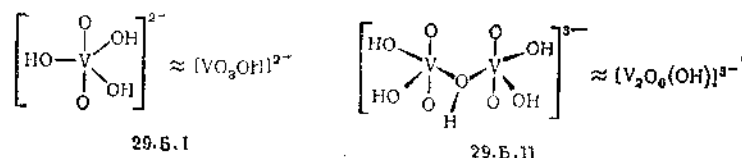
Растворы  $\text{V}_2\text{O}_5$  в основаниях подробно изучали с целью установления состава образующихся веществ и равновесия между ними как функции pH [5]. На основании экспериментальных данных найдены следующие уравнения и значения констант:



Прежде чем обсуждать написанные уравнения, следует отметить (и это будет в дальнейшем относиться ко всем подобного рода равновесиям), что измерения в разбавленных водных растворах не позволяют установить степень гидратации разных соединений, поэтому приводимые формулы в этом отношении произвольны. В общем случае (хотя и не всегда) записывают простейшую из возможных формул, т. е. формулу, не содержащую молекулы воды. Так,  $[\text{VO}_2(\text{OH})]^{2-}$  может представлять собой и  $[\text{VO}_2(\text{OH})_3]^{2-}$  и  $[\text{VO}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и т. д.

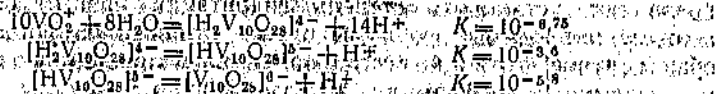
Из приведенного выше равновесия видно, что в сильнощелочных растворах образуется одноядерный тетраэдрический ион ванадата  $\text{VO}_4^{3-}$ . По мере уменьшения основности он присоединяет

протон и затем превращается в димерную и тримерную формы, записанные в виде  $[\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ . Существует мнение, что эти различные анионы можно построить из ионов диоксованадия  $\text{VO}_2^+$  (которые будут рассмотрены ниже) и ионов  $\text{OH}^-$ , как показано в формулах 29.Б.1, 29.Б.11 и 29.Б.111, но это предположение носит только умозрительный характер.



При очень высоких значениях pH растворы бесцветны, но по мере понижения pH они приобретают желтую и затем оранжевую окраску. Когда pH становится ниже 6,8, выпадает осадок водной  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Но даже при более высоких значениях pH из раствора могут выделяться кристаллы твердых «ванадатов». Эти соединения имеют самый разнообразный состав, например  $\text{M}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{M}_4\text{HV}_6\text{O}_{13}$  и т. д.; их строение почти неизвестно. Очень важно иметь в виду, что на основании состава этих осадков ничего нельзя сказать о поливанадат-ионах, присутствующих в маточных растворах. Истинного равновесия между этими твердыми веществами и раствором не удается достигнуть, что явилось причиной многих недоразумений, которые описаны в литературе.

При растворении  $\text{V}_2\text{O}_5$  в кислоте также образуются растворы сложного состава. Самые последние данные можно объяснить, предположив существование следующих равновесий:



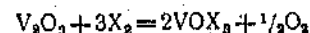
Напоминаем, что здесь приведены простейшие формулы; реальные соединения могут содержать большее число молекул воды. Не исключено также, что в небольших количествах присутствуют другие соединения, но полученные данные в пределах точности эксперимента согласуются только с приведенной схемой, так что установить

наличие других соединений не представляется возможным. Экспериментальные результаты достаточно точно указывают на существование соединений  $\text{V}_{10}$ ; возможные равновесия с предполагаемыми формами  $\text{V}_9$ ,  $\text{V}_{11}$  или  $\text{V}_{12}$  не очень хорошо согласуются с результатами измерений во всем диапазоне значений pH и концентраций ванадия. Часто указывают на возможность образования гексаванадатов, что подтверждается некоторыми данными. Однако приведенная выше схема, включающая в основном декаванадаты, представляется более вероятной. Она показывает, что начиная от самых низких из изученных значений pH (~1) до pH 1,3—2,0 и в зависимости от общей концентрации ванадия главными продуктами в растворе являются ион диоксованадия(V)  $\text{VO}_2^+$  и десятиядерное соединение  $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ , содержание которого возрастает по мере увеличения pH. В области значений pH 4—7, по-видимому, имеются три формы  $\text{V}_{10}$ , протонированные в разной степени.

В твердых соединениях  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , выделяющихся из оранжевых растворов при pH 2—6, наличие иона  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ , состоящего из десяти соединенных вместе октаэдров  $\text{VO}_6$ , было доказано рентгеноструктурным анализом [6].

Группа диоксованадия(V) встречается в нескольких комплексных солях ванадия(V), например  $\text{M}_3^+[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  и  $\text{M}^+[\text{VO}_2(\text{SO}_4)]$ .

Оксогалогениды ванадия(V). Известно много оксогалогенидов и комплексных анионов ванадия(V), содержащих кислород и галоген. Оксотрихлорид ванадия  $\text{VOCl}_3$  и оксогрибромид  $\text{VOBr}_2$  можно получить из  $\text{V}_2\text{O}_5$



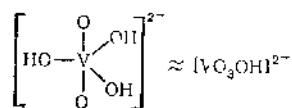
а оксотрихлорид, кроме того, получают хлорированием  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Оба эти соединения — летучие вещества. Предположение о том, что они являются простыми соединениями, по крайней мере в парах, было подтверждено для  $\text{VOCl}_3$  электронографическим исследованием, которое показало, что молекула имеет тетраэдрическое строение. Известны также оксогрифторид ванадия, образующийся при взаимодействии оксотрихлорида с холодной концентрированной HF или при окислении  $\text{VF}_3$  молекулярным кислородом при 500—600°. Все три названных оксогригалогенида легко гидролизуются.

Описано несколько солей, содержащих в качестве комплексных анионов фторованадаты(V); их строение неизвестно. Их получают взаимодействием пентаоксида ванадия с фторидом щелочного металла; обычно в растворе фтористоводородной кислоты. Образующиеся соли имеют состав  $\text{M}^+[\text{VOF}_4]$ ,  $\text{M}_2^+[\text{VOF}_5]$  и  $\text{M}_2^+[\text{VO}_2\text{F}_3]$ .

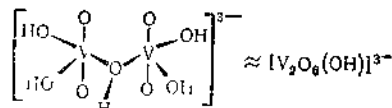
С хлоридом пиридиния  $(\text{pyH})\text{Cl}$  в спиртовом растворе  $\text{VOCl}_3$  образует соль  $(\text{pyH})\text{VOCl}_4$ , которая легко гидролизуетс водой.

Другие соединения ванадия(V). В литературе упоминается сульфид  $\text{V}_2\text{S}_5$ , но в настоящее время его существование представляется

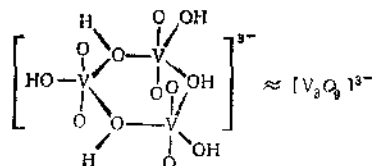
протон и затем превращается в димерную и тримерную формы, записанные в виде  $[V_2O_6(OH)]^{2-}$  и  $[V_3O_9]^{3-}$ . Существует мнение, что эти различные анионы можно построить из ионов диоксованадия  $VO_2^+$  (которые будут рассмотрены ниже) и ионов  $OH^-$ , как показано в формулах 29.Б I, 29.Б II и 29.Б III, но это предположение носит только умозрительный характер.



29 Б I



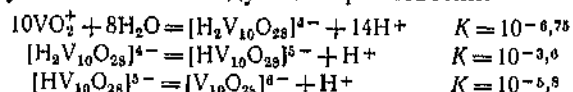
29 Б II



29 Б III

При очень высоких значениях pH растворы бесцветны, по мере понижения pH они приобретают желтую и затем оранжевую окраску. Когда pH становится ниже 6,8, выпадает осадок водной  $V_2O_5$ . Но даже при более высоких значениях pH из раствора могут выделяться кристаллы твердых «ванадатов». Эти соединения имеют самый разнообразный состав, например  $M_3V_5O_{14}$ ,  $M_4HV_6O_{15}$  и т. д.; их строение почти неизвестно. Очень важно иметь в виду, что на основании состава этих осадков *ничего* нельзя сказать о поливанадат-ионах, присутствующих в маточных растворах. Истинного равновесия между этими твердыми веществами и раствором не удается достигнуть, что явилось причиной многих недоразумений, которые описаны в литературе.

При растворении  $V_2O_5$  в кислоте также образуются растворы сложного состава. Самые последние данные можно объяснить, предположив существование следующих равновесий:



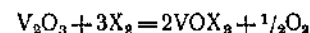
Напомним, что здесь приведены простейшие формулы; реальные соединения могут содержать большее число молекул воды. Не исключено также, что в небольших количествах присутствуют другие соединения, но полученные данные в пределах точности эксперимента согласуются только с приведенной схемой, так что установить

наличие других соединений не представляется возможным. Экспериментальные результаты достаточно точно указывают на существование соединений  $V_{10}$ ; возможные равновесия с предполагаемыми формами  $V_9$ ,  $V_{11}$  или  $V_{12}$  не очень хорошо согласуются с результатами измерений во всем диапазоне значений pH и концентраций ванадия. Часто указывают на возможность образования гексаванадатов, что подтверждается некоторыми данными. Однако приведенная выше схема, включающая в основном декаванадаты, представляется более вероятной. Она показывает, что начиная от самых низких из изученных значений pH (~1) до pH 1,3—2,0 и в зависимости от общей концентрации ванадия главными продуктами в растворе являются ион диоксованадия(V)  $VO_2^+$  и десятиядерное соединение  $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ , содержание которого возрастает по мере увеличения pH. В области значений pH 4—7, по-видимому, имеются три формы  $V_{10}$ , протонированные в разной степени.

В твердых соединениях  $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$  и  $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ , выделяющихся из оранжевых растворов при pH 2—6, наличие иона  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , состоящего из десяти соединенных вместе октаэдров  $VO_6$ , было доказано рентгеноструктурным анализом [6].

Группа диоксованадия(V) встречается в нескольких комплексных солях ванадия(V), например  $M^I[VO_2(C_2O_4)_2]$  и  $M^I[VO_2(SO_4)]$ .

Оксогоалогениды ванадия(V). Известно много оксогоалогенидов и комплексных анионов ванадия(V), содержащих кислород и галоген. Оксотрихлорид ванадия  $VOCl_3$  и оксотрибромид  $VOBr_3$  можно получить из  $V_2O_5$



а оксотрихлорид, кроме того, получают хлорированием  $V_2O_5$ . Оба эти соединения — летучие вещества. Предположение о том, что они являются простыми соединениями, по крайней мере в парах, было подтверждено для  $VOCl_3$  электронографическим исследованием, которое показало, что молекула имеет тетраэдрическое строение. Известны также оксотрифторид ванадия, образующийся при взаимодействии оксотрихлорида с холодной концентрированной  $HF$  или при окислении  $VF_3$  молекулярным кислородом при 500—600°. Все три названных оксотригалогенида легко гидролизуются.

Описано несколько солей, содержащих в качестве комплексных анионов фторованадаты(V), но строение их неизвестно. Их получают взаимодействием пентаоксида ванадия с фторидом щелочного металла, обычно в растворе фтористоводородной кислоты. Образующиеся соли имеют состав  $M^I[VOF_4]$ ,  $M_2^I[VOF_5]$  и  $M_2^I[VO_2F_6]$ .

С хлоридом пиридиния  $(pyH)Cl$  в спиртовом растворе  $VOCl_3$  образует соль  $(pyH)VOCl_4$ , которая легко гидролизуетс водой.

Другие соединения ванадия(V). В литературе упоминается сульфид  $V_2S_5$ , но в настоящее время его существование представляется



сомнигелным. Металл реагирует с  $N_2O_4$  в ацетонитриле с образованием кирпично-красного осадка  $VO_2NO_3$ , хорошо растворимого в воде и при нагревании разлагающегося на  $V_2O_5$  и  $N_2O_5$ .

Известен ряд пероксо-соединений VV. Твердые соли  $KH_2[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$ ,  $(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$  и  $M_3[IV(O_2)_4] \cdot nH_2O$  нерастворимы. Строение этих солей можно представить так, что два или все четыре атома кислорода в  $[VO_4]^{3-}$  замещаются на пероксо-группы  $O_2$ .

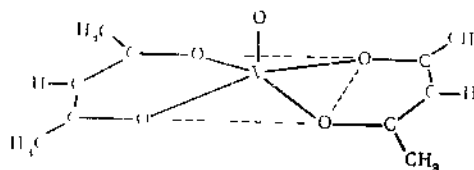
#### 29.Б.4. Химия ванадия(IV)

При обычных условиях данное состояние окисления ванадия является наиболее устойчивым. VIII окисляется до VIV молекулярным кислородом, а VV восстанавливается в VIV при действии очень мягких восстановителей. Темно-голубой окисел  $VO_2$  можно получить мягким восстановлением  $V_2O_5$ ; классический метод заключается в том, что  $V_2O_5$  сплавляют со щавелевой кислотой.  $VO_2$  является амфотерным окислом и одинаково легко растворяется в кислотах и в основаниях. В сильнощелочных средах образуется ион ванадата(IV)  $VO_4^{4-}$ , имеющий, по-видимому, далеко не простое строение. Из таких растворов, а также из менее щелочных выделяют разные ванадаты(IV), называемые *гипованадатами*. Они имеют состав  $M_2V_4O_9 \cdot 7H_2O$ . Сплавлением  $VO_2$  с оксидами щелочноземельных металлов получают другие ванадаты(IV), например  $M^{II}VO_3$ ,  $M^{II}VO_4$  и  $M^{II}VO_6$ . Структура этих соединений неизвестна.

За исключением нескольких соединений типа  $VCl_4$ , химия VIV — это почти исключительно химия соединений оксованадия, или *ванадила*. Все эти соединения содержат группу VO, которая остается неизменной в ходе различных химических реакций. Группа оксованадия(IV) [7] в зависимости от природы лигандов может входить в состав катиона, нейтральной молекулы или аниона, а соединения, содержащие VO, могут иметь координационное число либо 5, либо 6, например  $[VO(dipy)_2Cl]^+$ ,  $VO(acac)_2$ ,  $[VO(NSC)_4]^{2-}$ .

Было показано, что связь VO по своему характеру является преобладающе двойной связью  $V=O$ . Это подтверждают следующие положения:

а) В молекуле  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  четыре молекулы воды лежат в одной плоскости, и расстояния  $V—O$  составляют 2,3 Å, в то время как в группе  $V=O$ , перпендикулярной к этой плоскости, расстояние между атомами равно 1,67 Å, *транс*-положение к кислороду занимает один из атомов кислорода группы  $SO_4$ . Комплекс с ацетилацетонатом (29 Б.1V) имеет аналогичное строение, причем длина связи  $V=O$  равна 1,56 Å, а атом ванадия располагается над центром квадрата.



29 Б.1V

Далее в молекуле  $VO_2$ , имеющей искаженную структуру рутила, одна связь значительно короче (1,76 Å), чем связи в группе  $VO_2$  (отметим, что в  $TiO_2$  все связи  $Ti—O$  одинаковы).

б) Все соединения оксованадия(IV), даже  $VO(OH)_2$ , обнаруживают полосы поглощения в области 900—1100  $cm^{-1}$ .

в) Электронные спектры, ЭПР-спектры и колебательные спектры [8] иона ванадила подтверждают структуру  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ .

Связь в группировке VO можно рассматривать как кратную, причем  $\pi$ -компонента возникает за счет смещения электронной плотности  $O(\pi p \rightarrow V d\pi)$ . Показано, что комплексы с координационным числом 5 очень легко присоединяют шестую молекулу [9], обладающую донорными свойствами, например пиридин или трифенилфосфин, и превращаются в октаэдрические. Частота колебания связи  $V=O$  сильно зависит от природы *транс*-лиганда. Так, молекулы — доноры электронов, которые повышают электронную плотность на металле и тем самым понижают его акцепторную способность по отношению к O, вызывают понижение кратности связи  $V—O$ , а следовательно, и частоты колебания [10]. По этой же причине ЭПР-спектры и электронные спектры соединений с группой  $VO^{2+}$  весьма чувствительны к природе растворителей.

Ввиду значительного  $\pi$ -характера связи VO в соединениях оксованадия(IV) интерпретация их электронных спектров не столь проста, как в случае обычных октаэдрических комплексов. В настоящее время существуют серьезные разногласия по поводу интерпретации спектров и порядка расположения орбиталей [11].

Имеющаяся в продаже  $VOSO_4 \cdot 2H_2O$  растворяется в воде, по-видимому, с образованием малоустойчивого сульфатного комплекса  $[VO(H_2O)_4OSO_3H]^+$ . При добавлении основания выделяется желтый  $VO(OH)_2$ , который растворяется в  $HClO_4$  и других кислотах, образуя голубой аква-ион  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ . Оксалатный комплекс  $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  легко получается в виде голубых кристаллов при кипячении раствора  $NH_4VO_3$  с оксалатом аммония. Получены нейтральные оксалато-комплексы  $VO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  и  $VO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$  [12], причем в первом из них координационное число, по-видимому, равно 5 [ср. с  $VO(acac)_3$ ].



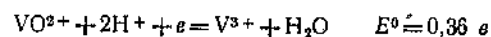
Оксохлорид ванадия  $\text{VOCl}_2$  удобнее всего получать восстановлением  $\text{VOCl}_3$  водородом; это ярко-зеленое гигроскопичное вещество, растворимое в воде. Растворы  $\text{VOCl}_2$  и  $\text{VOBr}_2$  легко получить нагреванием  $\text{V}_2\text{O}_5$  в смеси водной кислоты и спирта.

Тетрафторид ванадия и  $\text{VCl}_4$  образуют многочисленные комплексы с разнообразными лигандами, содержащими атомы O и N, состава  $\text{VCl}_4\text{L}$  и  $\text{VCl}_4\text{L}_2$ . Все эти комплексы легко гидролизуются и окисляются на воздухе [13].

### 29.Б.5. Химия ванадия(III)

Данное состояние окисления менее распространено, чем рассмотренные выше. Окисел  $\text{V}_2\text{O}_3$  представляет собой черное тугоплавкое вещество, получаемое восстановлением  $\text{V}_2\text{O}_5$  восстановителями средней силы, такими, как водород или окись углерода.  $\text{V}_2\text{O}_3$  имеет структуру корунда. В описанных условиях получения окисла точный стехиометрический состав реализуется весьма редко, обычно наблюдается дефицит кислорода, но структура при этом не меняется. В литературе есть данные, что даже окисел состава  $\text{VO}_{1,35}$  сохраняет структуру корунда.

$\text{V}_2\text{O}_3$  по своей природе является основным окислом и растворяется в кислотах с образованием аква-иона  $\text{V}^{III}$  или его комплексов. Такие же соединения образуются при электролитическом восстановлении кислот растворов, содержащих ванадий в состояниях окисления IV или V. В растворах, не содержащих комплексообразующих соединений,  $\text{V}^{III}$  находится в виде иона  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , обуславливающего голубой цвет растворов. Все растворы  $\text{V}^{III}$  окисляются на воздухе в соответствии с величиной окислительного потенциала



Водный  $\text{V}_2\text{O}_3$  можно осадить добавлением щелочи к таким растворам; он легко окисляется.

При смешивании растворов  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{VO}^{2+}$  получается  $\text{V}^{3+}$ , но в качестве промежуточного соединения образуется коричневое вещество, в котором имеется мостиковая оксо-группа  $\text{VOV}^{4+}$  [14], оно напоминает соединение хрома(III)  $\text{CrOCr}^{4+}$ , образующееся при окислении  $\text{Cr}^{2+}$  в условиях, когда можно ожидать образования комплекса  $\text{Cr}^{IV}$ , а именно при окислении ионами  $\text{Ti}^{3+}$ , отнимающими два электрона.

Ванадий(III) образует множество комплексов, главным образом анионных. Известны также соли триоксалат-иона  $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , гексациан-иона  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$  и гексатиоцианат-иона  $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$ . Ион  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  существует не только в водных растворах, где

происходит частичный гидролиз до  $\text{V}(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{VO}^+$ , а также возможно присутствует в хлориде гексаванадия (III), но и содержится в ванадиевых квасцах  $\text{M}^IV(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Аммониевые квасцы получают в виде устойчивых на воздухе фиолетово-голубых кристаллов при электролитическом восстановлении  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По-видимому,  $\text{V}^{III}$  не образует простых амино-комплексов, при реакции  $\text{VCl}_3$  с жидким аммиаком образуется, вероятно, соединение следующего состава:  $\text{VCl}_2(\text{NH}_3) \cdot 4\text{NH}_3$ . Вещество, которое считали простым амино-комплексом, оказалось смесью  $[\text{V}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$  [15].

Электронное строение октаэдрически координированного иона с конфигурацией  $d^2$ , типичным представителем которого является  $\text{V}^{III}$ , уже обсуждалось в гл. 26. Здесь необходимо только добавить, что экспериментальные данные для многих октаэдрических комплексов, например  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{VF}_6^{3-}$ ,  $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  и  $\text{V}^{3+}$ , внедренного в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , получили удовлетворительное объяснение в рамках теории поля лигандов, хотя в действительности надо было учитывать эффект небольшого тригонального искажения первоначально октаэдрического поля (до симметрии  $D_{3d}$ ).

### 29.Б.6. Химия ванадия(II)

Состояние окисления II наименее устойчиво и поэтому является малораспространенным. Черный окисел VO имеет кристаллическую решетку типа каменной соли, характерным для него является отклонение от стехиометрического состава, причем содержание кислорода колеблется от ~45 до ~55 ат. %. VO обладает металлическим блеском и сравнительно высокой электропроводностью, которая, по-видимому, в основном обусловлена наличием связи металл — металл. VO является основным окислом, растворяется в кислотах с образованием растворов  $\text{V}^{II}$ .

Фиолетовые, неустойчивые на воздухе растворы  $\text{V}^{II}$  обычно получают восстановлением кислот растворов  $\text{V}^{IV}$  электролитически или при помощи цинковой пыли. Окисление  $\text{V}^{2+}$  кислородом воздуха — сложный процесс [16], протекает он частично как прямое окисление  $\text{VO}^{2+}$ , частично через образование промежуточного соединения  $\text{VOV}^{4+}$ , которое упоминалось выше.

Электронное строение  $\text{V}^{II}$  идентично электронному строению  $\text{Cr}^{III}$ , поэтому они имеют аналогичные диаграммы энергетических уровней (см. на стр. 237 диаграмму для  $\text{Cr}^{III}$ ). На основании спектров растворов  $\text{V}^{II}$  с анионами, не образующими комплексов, было установлено, что в растворах содержится октаэдрический ион  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , как и следовало ожидать. Растворы  $\text{V}^{II}$  являются сильными восстановителями, разлагающими воду с выделением

водорода. Следует отметить, что такое взаимодействие с нейтральными молекулами требует значения окислительного потенциала не менее 0,414 в (см. стр. 13, ч. 2), в то время как по имеющимся данным стандартный потенциал пары  $V^{3+}—V^{2+}$  составляет только  $-0,25$  в.  $V^{2+}$  не образует комплексов с анионами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  или  $SO_4^{2-}$ . Слабое комплексообразование наблюдается с  $CNS^-$  и  $F^-$ ; высказано предположение [17], что ион  $V^{II}$  при концентрации  $5 \cdot 10^{-3} M$  является гидратированным димером  $V_2O^{2+}$ . Голубые моно-, ди- и триацетилацетонаты образуются в растворе, но на воздухе они легко окисляются [18].

Известно несколько кристаллических солей  $V^{II}$ . Соль Туттона  $M_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ , содержащая ион  $[V(II_2O)_6]^{2+}$ , и сульфат  $VSO_4 \cdot 7H_2O$  изоморфны соответствующим соединениям  $Cr^{II}$  и  $Fe^{II}$ . Известен также комплексный цианид  $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .

## 29.В. ХРОМ

Для хрома, как для  $Ti$  и  $V$ , высшее состояние окисления определяется общим числом  $3d$ - и  $4s$ -электронов. Несмотря на то что наиболее устойчивым состоянием для титана является состояние  $Ti^{IV}$ , а  $V^V$  является лишь мягким окислителем, хром(VI), существующий только в оксо-соединениях, таких, как  $CrO_3$ ,  $CrO_4^{2-}$  и  $CrO_2F_2$ , представляет собой довольно сильный окислитель. Помимо сходства в стехиометрическом составе соединений, хром напоминает элементы по группам серы только кислотными свойствами триоксида, а также ковалентной природой связи и безкислородной гидролиза  $CrO_2Cl_2$ .

Несмотря на то что  $Cr^V$  и  $Cr^{IV}$  образуются в качестве промежуточных продуктов при восстановлении растворов  $Cr^{VI}$ , в растворе эти состояния окисления неустойчивы, поскольку они быстро диспропорционируют на  $Cr^{III}$  и  $Cr^{VI}$ . Однако некоторые твердые и газообразные соединения  $Cr^{IV}$  и  $Cr^V$  реально существуют.

Наиболее устойчивым и важным состоянием является  $Cr^{III}$  ( $d^3$ ), у которого в октаэдрическом комплексе каждый  $t_{2g}$ -уровень занят одним электроном, что и обуславливает устойчивость наполовину заполненной оболочки. Более низкие состояния окисления хрома обладают сильными восстановительными свойствами, в водном растворе известен только двухвалентный хром  $Cr^{2+}$ . Поскольку для хрома и следующих за ним элементов первого ряда переходных элементов наиболее важными являются низшие состояния окисления, рассмотрим их прежде всего.

Состояния окисления и стереохимия соединений хрома приведены в табл. 29.В.1.

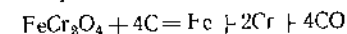
Таблица 29.В.1

Состояния окисления хрома и стереохимия его соединений

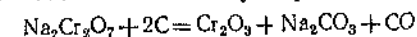
Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$Cr^{-II}$			$Na_2[Cr(CO)_8]$
$Cr^{-I}$		Октаэдр	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$
$Cr^0$	6	»	$Cr(CO)_6$ , $[Cr(CO)_5I]^-$ , $Cr(dip)_3$
$Cr^I$ , $d^5$	6	»	$K_3[Cr(CN)_5NO]$ , $[Cr(dip)_3]^+$
$Cr^{II}$ , $d^4$	6	Искаженный <sup>a</sup> октаэдр	$CrF_2$ , $CrCl_2$ , $CrS$
	7	»	$[Cr(CO)_5(diars)_2X]X$
$Cr^{III}$ , $d^3$	4	Искаженный тетраэдр (?)	$[PCl_4]^+[CrCl_4]^{-(?)}$
	6 <sup>b</sup>	Октаэдр	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ , $Cr(acac)_3$ , $K_3[Cr(CN)_6]$
$Cr^{IV}$ , $d^2$	4	Тетраэдр	$Cr(OC_2H_5)_4$ , $Ba_2CrO_4$
	6	Октаэдр	$K_2CrF_6$
$Cr^V$ , $d^1$	4	Тетраэдр	$CrO_3^{2-}$
	6	Октаэдр	$K_2[CrOCl_6]$
	8	Квазидодекаэдр	$K_2CrO_8$ (см. текст)
$Cr^VI$ , $d^0$	1	Тетраэдр	$CrO_4^{2-}$ , $CrO_2Cl_2$ , $CrO_3$ (два атома O несколько удалены)

## 29.В.1. Элемент

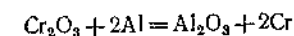
Главный источник хрома — хромит  $FeCr_2O_4$ , представляющий собой шпинель, в которой  $Cr^{III}$  занимает октаэдрические пустоты, а  $Fe^{II}$  — тетраэдрические. Если не требуется получать чистый хром, например если нужны сплавы с железом, то хромит просто восстанавливают углеродом в печи, в результате чего получается сплав феррохром, содержащий примесь углерода



Для получения чистого хрома хромит сначала обрабатывают расплавом щелочи и кислородом, чтобы окислить  $Cr^{III}$  в хромат(VI), который растворяют в воде и осаждают в виде бихромата натрия, последний затем восстанавливают углеродом в окись хрома  $Cr^{III}$

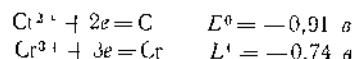


Окисел далее восстанавливают металлическим алюминием



Хром — белый, твердый, блестящий металл,  $t_{пл} 1890 \pm 10^\circ$ . Он обладает чрезвычайной стойкостью к действию обычных корро-

дирующих агентов, что обуславливает его широкое применение в качестве гальванических защитных покрытий. Металлический хром очень легко растворяется в минеральных кислотах, не являющихся окислителями, например в соляной и серной, но не растворяется в холодной царской водке или азотной кислоте, ни в разбавленной, ни в концентрированной. Последние реагенты не вполне понятным образом пассивируют металл. Электродные потенциалы металла следующие.

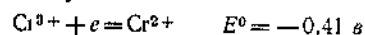


Из этих значений видно, что металл в пассивированной форме довольно активен. Так, он легко вытесняет медь, олово и никель из водных растворов их солей.

При повышенной температуре хром непосредственно соединяется с галогенами, серой, кремнием, бором, азотом, углеродом и кислородом.

### 29.В.2. Химия хрома(II)

Известно много соединений  $\text{Cr}^{II}$ , все они сильные и быстродействующие восстановители. Водные растворы, содержащие ион  $\text{Cr}^{2+}$ , имеют небесно-голубой цвет. Этот ион очень легко окисляется



Окислителем может быть молекулярный кислород, так что растворы следует хранить только без доступа воздуха. Но даже и в этом случае они разлагаются, восстанавливая воду с выделением водорода, причем скорость разложения зависит от кислотности раствора и природы анионов. Существует мнение, что окисление перхлоратного раствора молекулярным кислородом идет через образование группы  $\text{CrO}_2\text{Cr}$ , которая присоединяет протон, превращаясь в  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ , поскольку оба атома кислорода молекулы  $\text{O}_2$  обнаруживаются в конечном продукте  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , с трудом вступающем в реакции замещения [1].

Несмотря на то что известно много методов получения растворов  $\text{Cr}^{II}$ , лучшим является растворение очень чистого металлического хрома, полученного электролитическим путем, в разбавленной кислоте [2]. Применение менее чистого металла нежелательно, поскольку в этом случае идет значительное окисление до  $\text{Cr}^{III}$ .

Из водных растворов можно выделить в кристаллическом виде различные гидратированные соли [3], например  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ацетат  $\text{Cr}^{II}$  представляет собой одно из самых распространенных, самых устойчивых и легкодоступных соединений хрома(II).

Он выпадает в виде трудно растворимого красного кристаллического вещества при приливании раствора хлорида  $\text{Cr}^{II}$  к очень концентрированному раствору ацетата натрия. Ацетат  $\text{Cr}^{II}$  имеет структуру димера, приведенную на рис. 29 В 1; так же построены ацетаты  $\text{Cu}^{II}$  и  $\text{Rh}^{II}$ . Очень небольшое расстояние  $\text{Cr}-\text{Cr}$  свидетельствует о сильном взаимодействии между атомами металла. Об этом же говорит и тот факт, что при комнатной температуре вещество диамагнитно, так что четыре  $d$ -электрона каждого атома хрома полностью спарены. Однако взаимодействие между атомами металла не столь

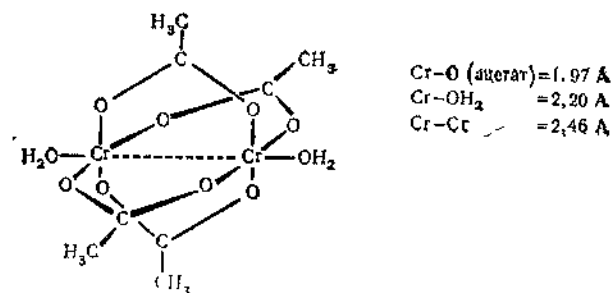


Рис. 29 В 1. Структура димера ацетата  $\text{Cr}^{II}$ .

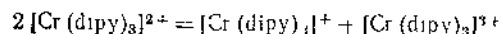
велико, как в случае аналогичного ацетата  $\text{Mo}^{II}$  (стр. 381), где расстояние металл — металл настолько укорочено (2,13 Å), что можно предположить наличие кратной связи между ними. Правда, диамагнетизм соединения вовсе не означает, что все электронные взаимодействия приводят к образованию истинных химических связей; из этого следует лишь то, что синглетное (низкоспиновое) состояние лежит на несколько  $kT$  ( $\sim 210 \text{ см}^{-1}$  при  $300^\circ \text{ K}$ ) ниже триплетного. В этом случае достаточно, чтобы энергия взаимодействия оценивалась в несколько килокалорий, что соответствует очень слабой химической связи.

Известно много других практически диамагнитных солей карбоновых кислот  $\text{Cr}^{II}$  [4], которые, по-видимому, построены в виде димеров, как и ацетат.

Безводные соединения  $\text{Cr}^{II}$  удобнее всего получать сухим способом. Известны четыре галогенида, которые можно получить реакцией  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$  с металлом при  $600-700^\circ$  или путем восстановления безводных тригалогенидов водородом при  $500-600^\circ$ . Иодид и сульфид  $\text{CrS}$  получают непосредственным взаимодействием элементов при повышенной температуре. Галогениды довольно легко поглощают газообразный аммиак, образуя продукты присоединения  $\text{CrX}_2 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n=6, 5, 3, 2, 1$ ). Имеются данные, что гекс-

аммиакаты  $\text{CrCl}_2$  содержат октаэдрические ионы  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , по-видимому несколько искаженные.

$\text{Cr}^{II}$  образует и другие комплексы, например с гидразином и дипиридилем. Комплексы с гидразином состава  $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{CrI}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$  необычайно устойчивы к окислению и практически нерастворимы в воде. Комплекс с дипиридилем, как и с перхлоратом, черно-фиолетового цвета; он дает винно-красный раствор, который исключительно легко окисляется, восстанавливается или диспропорционирует



Известны также комплексы с этилендиамином, тиоцианатом (например,  $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ) и цианидом (например,  $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ).

Единственным примером комплексов  $\text{Cr}^{II}$  с координационным числом, отличным от 6, являются соли типа  $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2]\text{X}$  с ди- и триарсинами [5]. Их получают окислением галогенами, например соединения  $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2$ , которое в свою очередь получают из  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  замещением CO на диарсин-группу. Эти соли изоморфны соответствующим солям Mo и W, но менее устойчивы.

За исключением приведенного примера, все остальные соединения  $\text{Cr}^{II}$  имеют координационное число 6 и геометрию искаженного октаэдра (см. сл. раздел). В октаэдрической координации возможны два способа распределения электронов:  $t_{2g}^3 e_g^2$  и  $t_{2g}^4$ . Имеющиеся магнитные данные для соединений хрома(II) [3, 6] показывают, что они, как правило, относятся к высокоспиновым комплексам. Обычно для них выполняется закон Кюри — Вейсса, и величина момента составляет  $\sim 4,95 \mu_B$ , т. е. близка к чисто спиновому значению. Помимо солей алифатических карбоновых кислот (алканоеатов) и бензоата, известен формиат в двух формах: красной диамагнитной и голубой парамагнитной. По-видимому, их структура отличается от структуры ацетата (см. стр. 324). Ион  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  имеет магнитный момент  $\sim 3,2 \mu_B$  и, следовательно, является низкоспиновым комплексом.

Для одноподерных высокоспиновых комплексов симметрии  $O_h$  можно ожидать появления только одной полосы поглощения перехода, разрешенного по спину  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^2$ ). Голубой цвет аква-иона  $\text{Cr}^{II}$  приписывают наличию широкой полосы поглощения с максимумом при  $\sim 700 \text{ нм}$ . Однако из-за указанного выше искажения октаэдра эту полосу можно отнести к нескольким почти налагающимся переходам. Кроме того, в близкой ИК-области обнаружена также еще одна полоса поглощения [3].

\* По ГОСТу 1967 г. миллимикрон обозначают  $\text{нм}$  — нанометр. — Прим. перев.

Как отмечалось выше (стр. 75), высокоспиновый октаэдрический комплекс  $d^4$  в соответствии с теоремой Яна — Геллера должен подвергаться искажению. В нескольких случаях точные рентгеноструктурные исследования показали, что такие искажения весьма существенны. Наиболее четко это видно на примере соединений  $\text{Cr}^{II}$  (стр. 318), в которых два лиганда находятся на гораздо большем расстоянии от иона металла, чем два других. Так, [7] в  $\text{CrCl}_2$  четыре атома хлора удалены от  $\text{Cr}^{II}$  на 2,39 А, а два других — на 2,90 А, и точно такая же ситуация имеет место в кристаллах  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{CrBr}_2$  и  $\text{CrS}$  [7]. В соединении  $\text{Cr}_2\text{F}_6$  имеются ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрической координации, но октаэдр вокруг иона  $\text{Cr}^{2+}$  сильно вытянут, так как в нем четыре короткие (1,96—2,01 А) и две длинные (2,57 А) связи [8].

### 29.В.3. Химия хрома(III)

Для хрома состояние окисления III является наиболее устойчивым и важным, особенно в водных растворах. Для этого состояния характерно большое число кинетически устойчивых комплексов. Реакции внутрисферного замещения в комплексах  $\text{Cr}^{III}$  протекают только в 10 раз быстрее аналогичных реакций комплексов  $\text{Co}^{III}$ , причем период полураспада обычно бывает порядка нескольких часов. Именно из-за такой кинетической инертности удалось выделить в твердом состоянии большое число комплексных соединений хрома, которые в растворе остаются неизменными в течение длительного времени и часто в условиях, когда они термодинамически нестойки.

**Оксид хрома(III).**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — вещество зеленого цвета со структурой корунда (стр. 286, ч. 2). Оно образуется при горении металла в кислороде, при термическом разложении оксидов  $\text{Cr}^{VI}$  или бихромата аммония, а также при обжиге водной окиси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Последняя (часто называемая гидроокисью хрома, хотя содержание воды в ней не постоянно) выделяется в виде осадка при добавлении щелочи к растворам солей  $\text{Cr}^{III}$ . Сильно прокаленная окись хрома инертна по отношению к кислотам и основаниям, но в обычных условиях она, так же как ее гидратированная форма, представляет собой амфотерное соединение, легко растворимое в кислотах с образованием аква-ионов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и в концентрированных щелочах с образованием хроматов. Вещества, присутствующие в растворах хромитов, точно не идентифицированы, но, вероятно, это  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  и  $[\text{Cr}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . Из таких растворов можно выделить кристаллические соединения состава  $\text{M}_n^{II}\text{Cr}(\text{OH})_{3+n}$  ( $n=3-5$ ), и также аналогичные соли щелочноземельных металлов.

При сплавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с окислами двухвалентных металлов образуются хорошо кристаллизующиеся соединения состава  $\text{M}^{II}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Они имеют структуру шпинели, в которой ионы  $\text{Cr}^{III}$  занимают октаэдрические пустоты.

**Сульфид хрома(III).** Сульфид хрома(III), как и сульфид алюминия, нельзя осадить из водного раствора, поскольку он легко гидролизует до  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Сульфид хрома можно получить обработкой  $\text{CrCl}_3$  сероводородом при температуре красного каления или непосредственно из элементов. Это твердое вещество черного цвета, очень устойчивое к действию кислот, не являющихся окислителями.

**Галогениды хрома(III).** Известны безводные фторид, хлорид и бромид, а также все четыре галогенида в одной или нескольких гидратированных формах. Хлориды хрома(III) — наиболее распространенные и важные соединения  $\text{Cr}(\text{III})$ . Безводный хлорид можно получить обычными препаративными методами, применяемыми для получения безводных хлоридов металлов (стр. 438, ч. 2). Это вещество красно-фиолетового цвета, возгоняющееся в токе хлора при  $\sim 600^\circ$ ; в отсутствие хлора нагревание до этой температуры приводит к разложению  $\text{CrCl}_3$  на хлорид хрома(II) и свободный хлор. Кристаллы  $\text{CrCl}_3$  слоистой или чешуйчатой формы, что объясняется особенностями их структуры: это кубическая плотноупакованная решетка из атомов хлора, в которой две трети октаэдрических пустот между каждой парой плоскостей из атомов хлора заняты атомами металла. Чередующиеся слои атомов хлора, не содержащие атомов металла, связаны между собой только вандерваальсовыми силами, и кристалл легко расслаивается параллельно таким плоскостям.  $\text{CrCl}_3$  — единственное известное соединение с такой структурой. Кристаллы  $\text{CrBr}_3$ , а также  $\text{FeCl}_3$  и триодидов As, Sb и Bi отличаются от кристаллов треххлористого хрома тем, что атомы галогенов образуют в них гексагональную, а не кубическую плотную упаковку.

Хлорид хрома растворяется в чистой воде исключительно медленно, но в присутствии ионов  $\text{Cr}^{II}$  или восстановителей, способных восстанавливать  $\text{Cr}^{III}$  до  $\text{Cr}^{II}$  (например,  $\text{SnCl}_2$ ), он быстро переходит в раствор. Это объясняется тем, что в процессе растворения происходит перенос электрона от  $\text{Cr}^{II}$ , находящегося в растворе, через хлорный мостик к иону  $\text{Cr}^{III}$  на поверхности кристалла. Образующийся при этом ион  $\text{Cr}^{II}$  покидает кристалл и взаимодействует с новым ионом  $\text{Cr}^{III}$  на поверхности. Возможно, такой процесс происходит и без удаления иона  $\text{Cr}^{II}$  с поверхности. При объяснении механизма разложения устойчивых комплексов  $\text{Cr}^{III}$  в растворе, содержащем ионы  $\text{Cr}^{II}$  (стр. 213, ч. 1), следует учитывать «растворяющее» действие восстановителя, аналогичное описанному. Точно так же восстановители катализируют реакцию  $\text{CrCl}_3$  с простыми

эфирами, в результате которой образуются эфиры, например распространенный реактив  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ .

Треххлористый хром кристаллизуется из водных растворов в виде одного из трех гидратированных изомеров состава  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (стр. 175, ч. 1).

Другие галогениды  $\text{Cr}^{III}$  проявляют большое сходство с хлоридом. Фторид известен в виде двух разных форм:  $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CrF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; вторая из них изучена наиболее подробно. Кроме того, существуют две модификации гидратированного бромида: одна фиолетовая, по-видимому отвечающая формуле  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ , и вторая зеленая, ее предположительная формула  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Относительно иодида известно только то, что он кристаллизуется с девятью молекулами воды; структура его не изучена.

**Другие простые и гидратированные соли хрома(III).** Интересны только некоторые из этих соединений. Известно, что сульфат хрома имеет состав  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Сульфат с меньшим содержанием воды, а также безводную соль можно получить лишь продолжительным нагреванием в вакууме. Нитрат кристаллизуется из воды также в виде гидратов. Безводный нитрат удается получить только при действии  $\text{N}_2\text{O}_5$  на  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Это вещество бледно-зеленого цвета, весьма неустойчиво и разлагается при температуре около  $60^\circ$  [9]. Известны также гидратированные оксалаты, ацетаты и другие соли.

#### 29.В.4. Комплексы хрома(III)

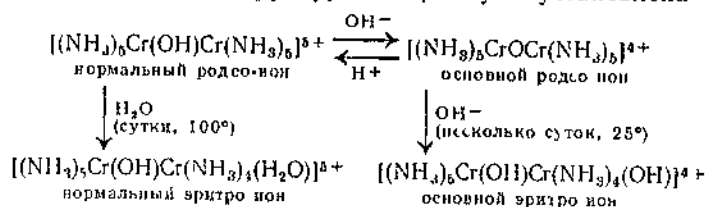
В литературе описано множество комплексов трехвалентного хрома; здесь они будут рассмотрены лишь очень кратко. Во всех без исключения комплексах  $\text{Cr}^{III}$  имеет координационное число шесть. Известна всего одна попытка описать комплекс хрома как тетраэдрический. Это относится к известному соединению  $\text{PCrCl}_3$ , строение которого представляли формулой  $[\text{PCl}_4]^+ [\text{CrCl}_4]^-$ . Несмотря на то что магнитные свойства этого соединения хорошо согласуются с такой моделью, пока нельзя отвергать и другую возможную структуру, состоящую из цепей октаэдров [10].

Подробнее всего изучены амминные комплексы хрома(III). Среди них есть чисто амино-комплексы  $[\text{CrAm}_6]^{3+}$ , и смешанные соединения: аминоаquo-комплексы  $[\text{CrAm}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n=0-4,6$ ), ацидоамино-комплексы  $[\text{CrAm}_{6-n}\text{R}_n]^{(3-n)+}$  ( $n=1-4,6$ ) и ацидо-аминоаquo-комплексы  $[\text{CrAm}_{6-n-m}(\text{H}_2\text{O})_m\text{R}_n]^{(3-m)+}$ . В этих формулах Ам означает либо монодентатный лиганд типа аммиака, либо половину бидентатного амина, например этилендиамина; R — анион кислоты, например галогенид-, нитрат- или сульфат-ион. Среди указанных соединений можно найти изомеры всех типов, возможных в октаэдрических комплексах (см. стр. 169—176, ч. 1).

Ион гексаксакрохрома(III) устойчив и в водном растворе и в кристаллических соединениях. Среди них можно назвать фиолетовые гексагидраты хлорида и бромиды, а также ряд квасцов состава  $M^I Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Известно много комплексных анионов состава  $[CrX_6]^{3-}$ , где X — монодентатный лиганд типа  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NCS^-$ ,  $CN^-$ , или часть полидентатного аниона типа оксалата. Существует, разумеется, множество смешанных ацидолимо и ацидоацво-комплексов. Хорошо известна соль Ренника  $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ . Анион этой соли часто применяют для осаждения боковых катионов, как органических, так и неорганических. Недавно окончательно установлено существование аниона  $CrCl_3^{3-}$  [111].

**Многоядерные комплексы.** Известно большое число таких комплексов. Образование многоядерных соединений, содержащих гидроксильные или кислородные мостики, часто осложняет проведение реакций в нейтральных или щелочных растворах. Известны также многоядерные комплексы с аминными или тиоцианатными мостиковыми группами. Ниже приведено несколько примеров типичных многоядерных комплексов, структура которых уже установлена.



Ион  $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ , известный в виде солей с Cs или с K [11a], построен аналогично иону  $[W_2Cl_9]^{3-}$  (стр. 292, ч. 2) с той лишь разницей, что ионы хрома находятся в центре октаэдров, и поэтому магнитный момент комплекса имеет нормальное значение и взаимодействие металл — металл, если и имеет место, то оно очень слабое.

Хром(III) образует трехъядерные основные ацетаты довольно необычного строения [12]. Основной структурной единицей в них является группа  $[Cr_3(CH_3COO)_6O]^{+}$ ; атомы хрома образуют правильный равносторонний треугольник с атомом O в центре. Вдоль каждой стороны треугольника расположены две мостиковые группы  $CH_3COO$ . Кроме того, около каждого атома хрома координирована одна молекула воды так, что хром оказывается внутри искаженного октаэдра из атомов кислорода.

**Электронное строение комплексов хрома(III).** Магнитные свойства октаэдрических комплексов хрома(III) можно объяснить довольно просто. Из простой диаграммы расщепления уровней (стр. 58) следует, что во всех таких комплексах должно быть три неспаренных электрона независимо от силы поля лигандов, что под-

тверждается на опыте для всех известных одноядерных соединений. Далее, теория предсказывает, что значения магнитных моментов должны приближаться или быть несколько ниже чисто спинового значения, равного  $3,88 \mu_B$ . Это подтверждается данными эксперимента.

Спектры комплексных соединений  $Cr^{III}$  также легко поддается теоретической интерпретации. На рис. 29.В.2 приведена диаграмма энергетических уровней, из которой следует, что здесь возможны три перехода, разрешенные по спину, которые и наблюдаются у

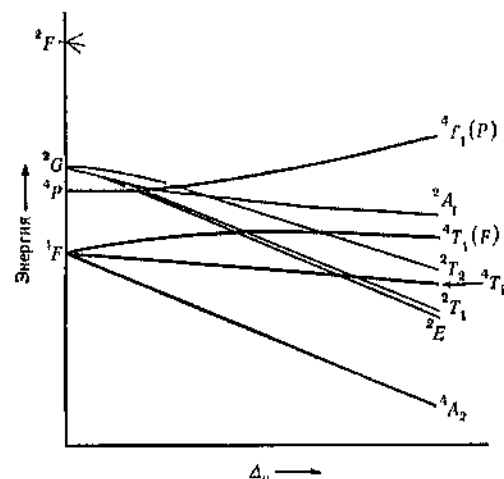


Рис. 29 В.2. Часть диаграммы энергетических уровней для  $d^3$ -иона в октаэдрическом поле (а также для  $d^7$ -иона в тетраэдрическом поле). Квартежные состояния обозначены жирными линиями.

большинства комплексов. Вообще спектрохимический ряд был впервые установлен Цутида на примере комплексов  $Cr^{III}$  и  $Co^{III}$ . В спектре гексаксо-иона хрома найдены полосы с максимумами при  $17\,400$ ,  $24\,700$  и  $37\,000 \text{ см}^{-1}$ .

Природный и синтетический рубин представляет собой  $\alpha-Al_2O_3$ , в решетке которой очень небольшая часть ионов  $Al^{III}$  замещена ионами  $Cr^{III}$ . В результате  $Cr^{III}$  оказывается в окружении ионов кислорода, образующих несколько искаженный октаэдр ( $D_{3d}$ ). Частоты разрешенных по спину полос поглощения иона  $Cr^{III}$  в рубине указывают на значительное сжатие ионов  $Cr^{III}$ , поскольку вычисленные значения  $\Delta_0$  оказываются сильно завышенными по сравнению с величиной  $\Delta_0$  для иона  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  или других соединений хрома с решеткой из атомов кислорода или в стеклообразном состоянии. Кроме того, в рубине наблюдаются запрещенные по спину переходы из основного состояния  $²A_1$  в дважды вырожденное состояние, возни-

кающее из термина  ${}^2G$  свободного иона. В результате перехода в состояния  ${}^2E$  и  ${}^2T_1$  появляются очень узкие линии, так как наклон энергетических линий для этих состояний такой же, как и для основного состояния (за исключением очень слабых полей). Эти соотношения более подробно рассмотрены на стр. 255 в связи с комплексами двухвалентного марганца.

Указанные дважды вырожденные состояния очень важны для работы рубинового лазера. Такой лазер представляет собой крупный монокристалл рубина, облучаемый светом нужной частоты; ион  $\text{Cr}^{3+}$  при этом возбуждается в состояние  ${}^4T_2(F)$ . Особенность некоторых энергетических уровней и времен релаксации в рубине такова, что система, поглотив энергию, может быстро совершить безызлучательный переход (за счет энергии колебаний кристаллической решетки) в состояния  ${}^2E$  и  ${}^2T_1$ , не возвращаясь в основное состояние. Затем система самопроизвольно переходит из дважды вырожденного в основное состояние, излучая энергию в очень узком интервале частот и, что очень существенно, точно в фазе с возбуждающим излучением. Это позволяет получить очень интенсивный монохроматический и когерентный пучок света, применяемый в технике связи и в качестве источника энергии для самых разных целей.

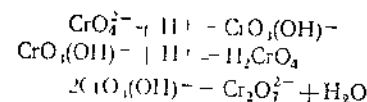
### ВЫСШИЕ СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ

#### 29.В.5. Химия хрома(VI)

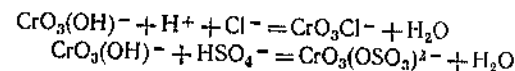
Все соединения хрома(VI) за исключением  $\text{CrF}_6$  содержат кислород и являются потенциальными окислителями. Окись хрома  $\text{CrO}_3$  можно получить в виде оранжево-красного осадка при добавлении серной кислоты к водному раствору бихромата натрия или калия. Окись хрома(VI) легко растворяется в воде. Она чрезвычайно ядовита. Выше точки плавления ( $197^\circ$ )  $\text{CrO}_3$  неустойчива, она теряет кислород, образуя в результате ряда промежуточных превращений  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Окись хрома энергично окисляет органические соединения; со спиртами она образует эфиры хромовой кислоты, способные взрываться.

Наибольший интерес представляет химия соединений  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  в водных растворах. В щелочном растворе  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  существует в форме окрашенного в желтый цвет тетраэдрического иона хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Из этих растворов можно осадить хроматы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и других металлов. По мере понижения значения pH растворы, содержащие хромат-ионы, становятся оранжевыми в результате образования иона бихромата  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Это превращение включает стадию протонирования хромат-иона с образованием  $\text{HCrO}_4^-$  и последующей ди-

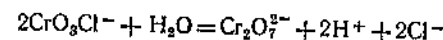
меризацией:



Приведенная выше последовательность обратимых реакций, в сильной степени зависящих от pH, изучена сравнительно подробно [13а, б]. Равновесие довольно подвижно, и при добавлении катионов, образующих нерастворимые хроматы, выпадают в осадок не бихроматы, а хроматы. Большое значение имеет также характер кислот. Приведенная схема обратимых реакций справедлива только для растворов, содержащих  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  [13а]. В растворе соляной кислоты количественно образуется хлорохромат-ион, а в серной кислоте — сульфатный комплекс

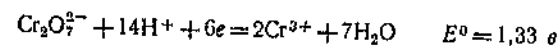


Хлорохромат калия легко можно получить растворением  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в горячей 6 М  $\text{HCl}$ ; при охлаждении выпадают оранжевые кристаллы. Это соединение можно перекристаллизовать из  $\text{HCl}$ , но в присутствии воды идет гидролиз

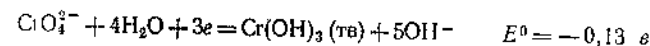


Таким же способом можно получить калиевые соли анионов  $\text{CrO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$  и  $\text{CrO}_3\text{I}^-$ . Эти соединения могут существовать лишь потому, что хотя бихромат и является сильным окислителем, но ионы галогенов он окисляет очень медленно.

Кислые растворы бихроматов обладают сильными окислительными свойствами



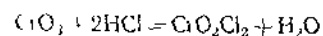
Хромат-ион в щелочном растворе является более слабым окислителем



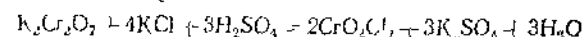
Для хрома(VI) не характерно образование поликислот и анионов. Этим он отличается от менее кислых окислов  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$ . Причина этого различия, вероятно, заключается в том, что связь  $\text{Cr}=\text{O}$  вследствие малого радиуса иона имеет повышенную кратность. Другие кислородсодержащие кислоты или анионы  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  не столь распространены, как хромат- и бихромат-ионы, хотя в литературе описаны трихроматы состава  $\text{M}_2^+\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  и тетрахроматы  $\text{M}_2^+\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ . Соединение иона бихромата в аммониевой соли приведено на рис. 20.В.3.



Другим интересным типом соединений  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  является хромилхлорид  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , представляющий собой темно-красную жидкость (т. кип.  $117^\circ$ ). Она образуется при действии хлористого водорода на окись хрома(VI)



или при нагревании бихромата с хлоридом щелочного металла в концентрированной серной кислоте



а также при некоторых других реакциях. Это соединение чувствительно к свету, хотя в остальных отношениях довольно устойчиво.

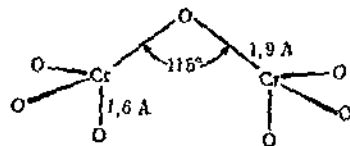


Рис. 29 В 3. Структура иона бихромата в  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Хромилхлорид окисляет большинство органических веществ. Он гидролизует до хромат-иона и соляной кислоты.

Хромилфторид  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , образующийся при действии фтора на хромилхлорид или при реакции  $\text{CrO}_3$  с безводным  $\text{HF}$ , представляет собой красно-коричневый газ, конденсирующийся при  $30^\circ$  в порошок с глубокой красно-фиолетовой окраской. Описаны также некоторые другие хромилы, например хромиллацетат.

Фторид хрома(VI) образуется наряду с  $\text{CrF}_6$  при фторировании металла фтором ( $400^\circ$ ,  $350 \text{ ат}$ ). Небольшое количество порошкообразного марганца, по-видимому, промотирует эту реакцию [14]. Фторид хрома представляет собой очень неустойчивый лимонно-желтый порошок, который превращается в  $\text{CrF}_6$  при температуре выше  $-100^\circ$  в вакууме. Имеются сведения [15], что при непосредственном фторировании металла образуется  $\text{CrOF}_4$  (наряду с  $\text{CrF}_6$ ), представляющий собой темно-красное твердое вещество.

### 29.В.6. Соединения хрома(V)

Известно всего несколько соединений  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . Единственным примером бинарного соединения [14, 15] является  $\text{CrF}_5$ , твердое вещество малинового цвета с т. пл.  $30^\circ$ ; растворы и пары его также окрашены в красный цвет. Оно получается при действии фтора на металл при высокой температуре и давлении.  $\text{CrF}_5$  мгновенно гидролизует и при этом, как правило, диспропорционирует. Оксофторид  $\text{CrOF}_3$

образуется вместе с примесями при действии  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  или  $\text{BrF}_5$  на  $\text{CrO}_3$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  $\text{CrOCl}_2$  получается восстановлением  $(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$  при помощи  $\text{BCl}_3$  [16]. Известно также несколько комплексов с галогенами или с кислородом и галогенами. Весьма чувствительны к действию влаги оксофторохроматы(V)  $\text{KCrOF}_4$  и  $\text{AgCrOF}_4$ , можно получить при реакции  $\text{CrO}_3$  со смесью  $\text{KCl}$  или  $\text{AgCl}$  с  $\text{BrF}_3$ . Оксохлоро-соединения общей формулы  $\text{M}_2(\text{CrOCl}_5)$  образуются при восстановлении  $\text{CrO}_3$  концентрированной соляной кислотой в присутствии ионов щелочных металлов при  $0^\circ$ .

Удалось выделить и охарактеризовать [17] хроматы(V) щелочных и щелочноземельных металлов. Эти хроматы представляют собой гигроскопичные твердые вещества черного или черно-голубого цвета, гидролизуются они с диспропорционированием в  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Величина магнитной восприимчивости  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  указывает на наличие одного неспаренного электрона. Соединения  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , так же как  $\text{M}_2^{\text{II}}(\text{CrO}_4)_2$ , по-видимому, построены из изолированных тетраэдрических ионов  $\text{CrO}_4^{3-}$ .

Единственное доказательство в пользу существования соединений  $\text{Cr}^{\text{V}}$  в растворе было получено при попытке растворить хроматы(VI) в 65%-ном олеуме [18]. Данные о количестве выделившегося  $\text{O}_2$  и о магнитных свойствах образующегося голубого раствора согласуются с представлением об образовании  $\text{Cr}^{\text{V}}$ , но природа этих соединений не установлена.

### 29.В.7. Соединения хрома(IV)

Соединения хрома(IV), по-видимому, более распространены и более устойчивы, чем соединения хрома(V), однако известно о них сравнительно мало.

Описаны галогениды  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$  и  $\text{CrBr}_4$ . Фторид получают действием  $\text{F}_2$  на  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  или непосредственно на металл при  $300-350^\circ$ . Это темно-зеленое твердое вещество [19], нерастворимое в органических растворителях. Фторид хрома(IV) быстро гидролизует, но в отсутствие влаги довольно устойчив. Магнитная восприимчивость этого соединения подчиняется закону Кюри — Вейсса, и величина магнитного момента равна  $3,0 \mu_B$ . Соединения  $\text{CrCl}_4$  и  $\text{CrBr}_4$  неустойчивы в твердом состоянии, но образуются в газовой фазе при нагревании тригалогенида с избытком галогена.

Известны комплексные фториды состава  $\text{M}^{\text{I}}\text{CrF}_5$  и  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CrF}_6$ . Первые из них [19] получают реакцией  $\text{CrF}_4$  с  $\text{MF}$ , растворенным в  $\text{BrF}_3$ , в миллирном соотношении 1:1, они имеют  $\mu \approx 3,1 \mu_B$ , но строение их не изучено. Фториды состава  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CrF}_6$  получают реакцией  $\text{CrF}_4$  с  $2\text{MF}$  в жидком  $\text{BrF}_3$  или фторированием смеси  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{MCl}$ . Они



также имеют магнитный момент порядка  $3,1 \mu_B$  и построены из октаэдров  $[\text{CrF}_6]^{2-}$ .

Мономерные алкоксиды  $\text{Cr}(\text{OR})_4$ , летучие вещества голубого цвета, можно получить взаимодействием  $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$  со спиртами [20] или в случае *трет* бутилового соединения действием перекиси ROOR на дибензохром. Эффективный магнитный момент таких соединений имеет величину  $\sim 2,8 \mu_B$  при  $300^\circ \text{K}$ , а их цвет обусловлен поглощением света с  $\lambda_{\text{max}} = 15\,500 \text{ см}^{-1}$  и  $\epsilon \approx 600$ . Полагают, что молекулы имеют тетраэдрическое строение. Отнесение полосы поглощения не является вполне строгим, но, вероятно, она обусловлена переходом  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  (см диаграмму для октаэдра  $d^8$  на стр. 68).

$\text{CrO}_2$  при комнатной температуре имеет неискаженную структуру рутила (ср с  $\text{MoO}_2$ , где искажение обусловлено образованием связей  $\text{Mo}-\text{Mo}$ ) с двумя неспаренными электронами на атоме Cr. Однако это соединение ферромагнитно и обладает металлической проводимостью, его электронную структуру невозможно понять без учета делокализации электронов в энергетических зонах, образующихся при обменном взаимодействии в цепи катион — анион — катион через  $\pi$  орбитали кислорода [21].

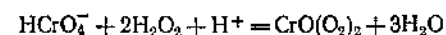
В заключение следует упомянуть некоторые смешанные оксиды состава  $\text{M}_2^{II}\text{CrO}_4$ ,  $\text{M}_3^{II}\text{CrO}_5$  и  $\text{M}_4^{II}\text{CrO}_6$ , где  $\text{M}^{II}$  — ион щелочноземельного металла. Из них достаточно полно охарактеризованы [22] только черно-голубые соединения состава  $\text{M}_2^{II}\text{CrO}_4$ , содержащие Ba и Sr. Они устойчивы на воздухе и построены из изолированных ионов  $\text{CrO}_4^{4-}$  с магнитным моментом  $\sim 2,8 \mu_B$ .

### 29.В.8. Пероксо-комплексы

Пероксо-комплексы содержат хром в одном из высших состояний окисления (IV, V или VI). Их рассматривают как особый класс соединений. Пероксо-комплексы сравнительно нестойки как в растворе, так и в чистом виде. Они медленно разлагаются с выделением кислорода; некоторые из них взрываются или самовоспламеняются на воздухе. К числу важнейших пероксо-комплексов относятся: аддукты темно-голубой перекиси хрома  $\text{CrO}_5$ , фиолетовые пероксохроматы, красные пероксохроматы и продукты присоединения к  $\text{CrO}_4$ .

При обработке кислого раствора бихромата перекисью водорода раствор быстро приобретает голубую окраску, которая вскоре исчезает [23]. Соединения, окрашенные в голубой цвет, разлагаются с образованием альфа-формы иона  $\text{Cr}^{III}$ . Однако такие голубые соединения можно экстрагировать эфиром, так как в эфире они более устойчивы. При добавлении пиридина к эфирному раствору выделяется диамагнитное соединение  $\text{pyCrO}_5$ , мономерное в бензоле. Приведенные данные позволяют считать, что голубые соединения

не что иное, как продукты присоединения молекул воды, эфира или пиридина к молекуле  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ , содержащей  $\text{Cr}^{VI}$ . В водных растворах устанавливается равновесие



В случае аддукта с пиридином рентгеноструктурный анализ [24] подтвердил высказанное предположение; структура образующегося соединения приведена на рис. 29.В.4.

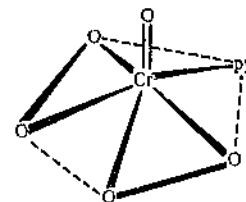


Рис. 29.В.4. Структура  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{py}$ . Координационный полиэдр можно представить в виде пентагональной пирамиды с атомом кислорода в вершине

При добавлении  $\text{H}_2\text{O}$  на нейтральные или слабосистые растворы бихроматов  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$  или  $\text{H}^+$  образуются диамагнитные легко взрывающиеся соли фиолетово-голубого цвета, природа их неизвестна, но существует мнение [25], что они содержат  $[\text{Cr}^{VI}\text{O}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$  ион. Таким образом, эти соли являются производными  $\text{CrO}_5$ , поскольку, кроме того, содержат две перекисные группы.  $\text{CrO}_5$  превращается в фиолетовые соли просто при добавлении ионов  $\text{OH}^-$ .

При обработке щелочных растворов хроматов 30%-ной перекисью водорода и затем в результате ряда операций можно выделить красно-коричневые пероксохроматы состава  $\text{M}_3^{II}\text{CrO}_8$ . Они парамагнитны и имеют один неспаренный электрон.  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  образует смешанные кристаллы с  $\text{K}_3\text{NbO}_8$  и  $\text{K}_3\text{TaO}_8$ , в которых атомы тяжелых металлов пятивалентны. Их строение можно представить в виде комплекса  $\text{Cr}^V$  с четырьмя пероксо-группами, имеющего конфигурацию квазидодекаэдра ( $D_{2d}$ ) (рис. 29.В.5).

Если реакционную смесь, приготовленную для получения  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ , нагреть до  $50^\circ$  и затем охладить до  $0^\circ$ , выделяются коричневые кристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ . Из них осторожным нагреванием с раствором KCN получают  $\text{K}_3[\text{CrO}_4(\text{CN})_3]$ . Рентгеноструктурный анализ [26] аммиачного соединения показывает, что оно имеет строение, приведенное на рис. 29.В.6. Полагают, что в этом соединении ион  $\text{Cr}^{VI}$  координирован с двумя ионами  $\text{O}_2^{2-}$ . Магнитные данные указывают на наличие двух неспаренных электронов. Это возможно лишь в том случае, если  $\text{Cr}^{II}$  диамагнитен, что маловероятно. По-видимому, разумнее предположить, что в молекуле содержится

$\text{Cr}^{\text{IV}}$  с двумя неспаренными электронами, координированный с ионами  $\text{O}_2^{2-}$ , правда не совсем обычными [27].

Для понимания природы связи в перекисных соединениях Ti, Cr, Nb и Ta необходимо применить представления об «изогнутых» связях [28]. Строение некоторых соединений удалось установить и показать, что они представляют собой либо додекаэдр ( $\text{K}_2\text{CrO}_8$ ), либо пентагональную бипирамиду ( $\text{K}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ;  $\text{CrO}_4(\text{NH}_3)_3$ ,  $\text{CrO}_5\text{py}$ ) с перекисной группой (группами) в цикле. В обеих структурах обычные орбитали металла — лиганд расположены под углом  $71-72^\circ$ , а

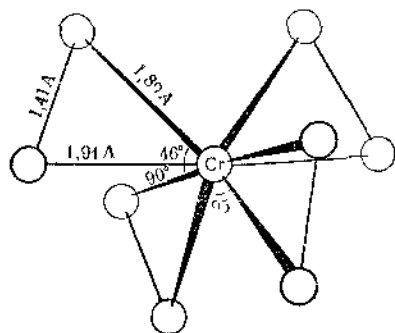


Рис. 29.В.5. Строение иона  $\text{CrO}_5^{2-}$  в виде додекаэдра ( $D_{2d}$ ).

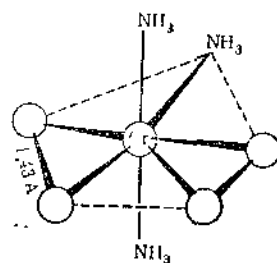


Рис. 29.В.6. Строение  $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$  в виде пентагональной бипирамиды.

перекисная группа с углом  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ , равным  $45^\circ$ , находится в промежутке между направлениями связей металл — лиганд. Если предположить, что угол между гибридными орбиталями атома металла имеет ту же величину, что и обычно при образовании  $\sigma$ -связей, то получится, что в треугольнике  $\text{MO}_2$   $\sigma$ -орбитали атомов кислорода должны отклоняться на  $15-20^\circ$  в сторону от направлений  $\text{M}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$ ; этим достигается перекрывание «изогнутых» связей. Аналогичную модель привлекают для объяснения устойчивости других малых циклов, например циклопропана и окиси этилена. Описанный тип связи предполагает несколько укороченное расстояние  $\text{O}-\text{O}$ . Так, в молекуле  $\text{BaO}_2$  расстояние  $\text{O}-\text{O}$  составляет 1,49 Å, а в  $\text{CrO}_5\text{py}$  оно равно 1,40 Å. Эти значения можно сравнить с расстоянием  $\text{O}-\text{O}$ , равным 1,30 Å для молекул  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  и  $\text{O}_2\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  (см. стр. 284 и 457), которое считается типичным для группы  $\text{O}_2^-$ .

Высказано предположение [28], что образование устойчивых перекисных соединений возможно при условии, что углы между обычными связями лиганд — металл составляют приблизительно  $70^\circ$ .

## 29.Г. МАРГАЦЕЦ

Высшее состояние окисления марганца, так же как Ti, V и Cr, равно общему числу  $3d$ - и  $4s$ -электронов. Такая степень окисления (VII) встречается только в соединениях с кислородом  $\text{MnO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{MnO}_3\text{F}$ , которые обнаруживают некоторое сходство с соответствующими соединениями галогенов, например в отношении неустойчивости окислов. Марганец(VII) является очень сильным окислителем, способным восстанавливаться до  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Известны также и промежуточные состояния окисления, но до сих пор удалось выделить и охарактеризовать всего несколько соединений  $\text{Mn}^{\text{V}}$ . Тем не менее часто постулируют образование соединений  $\text{Mn}^{\text{V}}$  в качестве промежуточных продуктов восстановления перманганатов. Несмотря на

Таблица 29. Г.1.

Состояния окисления и стереохимия соединений марганца

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Mn}^{\text{III}}$	4	Тетраэдр	$\text{Mn}(\text{NO})_2\text{CO}$
$\text{Mn}^{\text{II}}$	4 или 6	Квадрат	$[\text{Mn}(\text{фталодицианил})]^{2-4}$
$\text{Mn}^{\text{I}}$	5	Тригональная бипирамида	$\text{Mn}(\text{CO})_5$ , $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]^-$
$\text{Mn}^0$	4 или 6	Квадрат	$[\text{Mn}(\text{фталодицианил})]^{-6}$
$\text{Mn}^{\text{I}}, d^6$	6	Октаэдр	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
$\text{Mn}^{\text{II}}, d^5$	6	»	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ , $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ , $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$
	4	Тетраэдр	$\text{MnCl}_4^{2-}$ , $\text{MnBr}_2(\text{OPR}_3)_2$
	4	Квадрат	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	6 <sup>b</sup>	Октаэдр	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$
	5	?	$[\text{Mn}(\text{dienMe})\text{X}_2]^{11}$
	7	Структура $\text{NbF}_7^{2-}$	$[\text{Mn}(\text{ЭДТК})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
$\text{Mn}^{\text{III}}, d^4$	5 <sup>a</sup>	Квадратная пирамида	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{MnCl}_5]$
	6 <sup>b</sup>	Октаэдр	$\text{Mn}(\text{асас})_3$ , $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , $\text{MnF}_3$ (искаженный)
$\text{Mn}^{\text{IV}}, d^3$	6	»	$\text{MnO}_2$ , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{MnCl}_6^{2-}$
$\text{Mn}^{\text{V}}, d^2$	4	Тетраэдр	$\text{MnO}_4^{1-}$
$\text{Mn}^{\text{VI}}, d^1$	4	»	$\text{MnO}_4^{2-}$
$\text{Mn}^{\text{VII}}, d^0$	3	Плоская	$\text{MnO}_3^+$
	4	Тетраэдр	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{MnO}_3\text{F}$

<sup>a</sup> Laube R., Munkel H., Angew. Chem., 75, 299 (1962).

<sup>b</sup> Наиболее распространенные состояния.

<sup>11</sup> dienMe =  $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ .

то что  $Mn^{II}$  является самым устойчивым состоянием, он довольно легко окисляется в щелочных растворах. Состояния окисления и стереохимия соединений марганца приведены в табл. 29.Г.1.

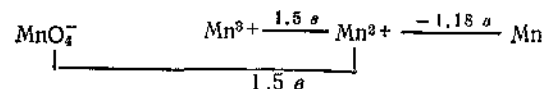
### 29.Г.1. Элемент

Марганец — сравнительно широко распространенный элемент. По содержанию в земной коре, которое оценивается в 0,085%, он превосходит все тяжелые металлы, уступая только железу. Известны крупные месторождения марганца, среди которых наиболее важными являются залежи *пирролюзита*  $MnO_2$ . Другие источники марганца — главным образом окислы, гидратированные окислы или карбонат. Металл можно выделить из всех этих соединений, а также из  $Mn_3O_4$ , получаемого прокаливанием, восстанавливая их алюминием.

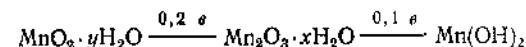
По физическим и химическим свойствам марганец напоминает железо. Главное отличие заключается в том, что марганец тверже и обладает большим блеском, но плавится при более низкой температуре (1247°). Марганец — электроположительный металл, он легко растворяется в разбавленных неокисляющих кислотах. При обычной температуре марганец не обладает заметной реакционной способностью по отношению к неметаллам, но при повышенной температуре бурно реагирует с большинством из них. Так, он горит в хлоре с образованием  $MnCl_2$ , реагирует с фтором, образуя  $MnF_2$  и  $MnF_3$ , горит в азоте при температуре выше 1200° (при этом получается  $Mn_3N_2$ ) и, конечно, соединяется с кислородом при высокой температуре, образуя  $Mn_3O_4$ . Марганец реагирует непосредственно с бором, углеродом, серой, кремнием и фосфором, но не взаимодействует с водородом.

### 29.Г.2. Химия двухвалентного марганца

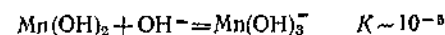
Данное состояние окисления является наиболее важным и наиболее устойчивым. В нейтральных или кислых водных растворах двухвалентный марганец образует окрашенный в бледно-розовый цвет комплексный ион с шестью молекулами воды  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ , который довольно устойчив к окислению. Об этом свидетельствует следующая схема, на которой указаны значения потенциалов:



В щелочной среде образуется гидроокись  $Mn(OH)_2$ , которая легко окисляется, например воздухом, как видно из значений потенциалов



Окись марганца(II) представляет собой зеленый порошок с оттенками от серо-зеленого до темно-зеленого, образующийся при прокаливании карбоната в атмосфере водорода или азота, а также при восстановлении высших окислов гидразином. Она имеет структуру каменной соли и нерастворима в воде. Окись марганца не представляет значительного интереса. Гидроокись марганца(II) выделяется из растворов  $Mn^{2+}$  в виде студенистого белого осадка под действием гидроокисей щелочных металлов. Осадок быстро темнеет в результате окисления атмосферным кислородом. В отличие от других водных окислов с переменным содержанием воды состав  $Mn(OH)_2$  строго постоянен.  $Mn(OH)_2$  имеет кристаллическую структуру гидроокиси магния и обладает слабыми амфотерными свойствами



Сульфид марганца представляет собой оранжево-розовое вещество, выпадающее в осадок из растворов сульфидов щелочных металлов. Сульфид марганца отличается сравнительно высоким значением  $PR(10^{-14})$  и легко растворяется в разбавленных кислотах. Сказанное относится и к гидратированной форме  $MnS$ , которая при выдерживании на воздухе превращается в вещество коричневого цвета вследствие окисления. В отсутствие воздуха оранжево-розовая форма при длительном хранении медленно изменяет цвет на зеленый; гораздо быстрее это происходит при кипячении. Образующееся соединение является кристаллическим безводным сульфидом  $MnS$ .

$MnS$ ,  $MnSe$  и  $MnTe$  имеют структуру каменной соли. Все эти соединения — сильные антиферромагнетики, так же как и их безводные галогениды. Антиферромагнитные свойства, по-видимому, возникают по механизму косвенного обмена (стр. 89).

Марганец(II) образует соли со всеми известными анионами. Большинство из них растворимо в воде, за исключением фосфата и карбоната, отличающихся незначительной растворимостью. Многие соли образуют кристаллогидраты. Безводные соли можно в общем случае получить сухим способом или в неводных растворителях. Так,  $MnCl_2$  получают взаимодействием хлора или  $HCl$  с металлом, окислом или карбонатом. Сульфат  $MnSO_4$  можно получить выпариванием сернокислого раствора. Он отличается высокой устойчивостью и может быть использован для анализа на марганец при условии, что в растворе отсутствуют другие катионы, образующие нелетучие сульфаты.

Марганец(II) образует множество комплексных соединений, но константы их образования в водных растворах невелики по сравнению с константами образования комплексов двухвалентных катионов последующих элементов ( $\text{Fe}^{II}$ — $\text{Cu}^{II}$ ), о чем речь шла выше (стр. 81). Причина состоит в том, что ион  $\text{Mn}^{II}$ —самый крупный из всех этих ионов и энергия стабилизации в поле лигандов для комплексов  $\text{Mn}^{II}$  равна нулю (за исключением нескольких низкоспиновых комплексов). Многие кристаллогидраты, например  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и др., содержат ион  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . При действии аммиака на безводные соли образуются аммиакаты, которые, как теперь известно, содержат ион  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Хелатные лиганды, например этилендиамин, этилендиаминтриацетусная кислота, оксалаг-ионы и т. д., образуют комплексы, выделяющиеся из водных растворов. В некоторых комплексах с ЭДТК, например  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5 \text{ЭДТК}]^{2-}$ , марганец имеет координационное число 7 [1а]. Тридентатные амины образуют комплексы с координационным числом 5 [1б].

Константы образования комплексов с галогенами чрезвычайно малы (например,  $3,8 \cdot 10^{-1}$  для  $\text{MnCl}^+$ ). Комплексы с шестью атомами галогенов не удалось синтезировать. Из водного раствора можно выделить комплекс  $\text{M}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$  в форме кристаллогидрата.

Ацетилацетонал марганца(II) представляет собой тример [2]. Весьма вероятно, что октаэдрическая координация достигается путем обобществления атомов кислорода, как в случае  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Ni}^{II}$ , но строение этого комплекса не установлено. Он легко реагирует с водой и другими донорами  $\text{I}$ , образуя октаэдрические комплексы  $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot \text{I}_2$ .

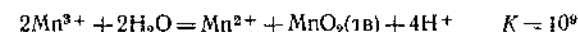
Известно также множество тетраэдрических комплексов. Все они неустойчивы в присутствии воды или других растворителей, являющихся донорами протонов, но существуют в кристаллическом состоянии или в растворителях с низкой и средней полярностью, например  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и т. д. Это прежде всего соли анионов, содержащих четыре атома галогена  $[\text{MnX}_4]^{2-}$  с катионами большого радиуса, например  $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{R}_4\text{P}^+$  или  $\text{R}_4\text{As}^+$ . Аналогичное строение имеют нейтральные комплексы, содержащие окись трифенилфосфина или трифениларсина, а также ионы галогенов, например  $[\text{Mn}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{Br}_2]$ . В настоящее время установлено, что ионы марганца(II) могут занимать тетраэдрические пустоты в некоторых стеклах, а также могут замещать ионы  $\text{Zn}^{II}$  в  $\text{ZnO}$ . Марганцу(II) в тетраэдрическом окружении присущ желто-зеленый цвет, гораздо более интенсивный, чем ярко-розовый цвет иона в октаэдрическом окружении. Кроме того, марганец(II) в тетраэдрическом окружении часто обнаруживает сильную желто-зеленую флуоресценцию. Наиболее распространенными продажными фосфорами являются соединения цинка, активированные марганцем, в которых ионы  $\text{Zn}^{II}$

замещаются ионами  $\text{Mn}^{II}$ , причем последние оказываются в тетраэдрическом окружении, как в  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

Все комплексы, о которых шла речь, имеют пять неспаренных электронов. Известны также комплексы, содержащие всего один неспаренный электрон, например  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  и изонитрильные комплексы  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$ .

### 29.Г.3. Химия марганца(III)

Химия  $\text{Mn}^{III}$  не отличается разнообразием. В водных растворах он совершенно неустойчив и легко восстанавливается до  $\text{Mn}^{II}$ . Даже в отсутствие восстановителей гексакво-ион  $\text{Mn}^{III}$  диспропорционирует



$\text{Mn}_2\text{O}_3$  встречается в природе в виде минерала браунита. Его можно также получить нагреванием  $\text{MnO}_2$  на воздухе при  $550-900^\circ$ . Продуктом окисления свежескопленной гидроокиси двухвалентного марганца является гидратированная окись марганца(III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , из которой при высушивании ( $100^\circ$ ) образуется  $\text{Mn}(\text{OH})\text{O}$ . В природе последнее соединение встречается в виде минерала манганита. Распространенным соединением марганца(III) является также окись  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , которую получают нагреванием  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  выше  $950^\circ$  на воздухе или выше  $1100^\circ$  в кислороде. Правильнее было бы записать формулу этого соединения в виде  $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}_2\text{O}_4$ . Оно имеет беспорядочную структуру шпинели (см. стр. 69, ч 1).

Единственный известный галогенид марганца(III) —  $\text{MnF}_3$ , представляющий собой твердое вещество красного цвета. Его можно получить действием фтора на иодид марганца(II). Он растворяется в воде с образованием красно-коричневого раствора, который можно получить также растворением окиси  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  во фтористоводородной кислоте. Из раствора выпадает гидрат  $\text{MnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде рубиново-красных кристаллов. При добавлении к этому же раствору фторидов щелочных металлов выпадают темно-красные кристаллы комплексных солей [3] состава  $\text{M}^I\text{MnF}_4$  и  $\text{M}^I_2\text{MnF}_6$ .

Хлорид, бромид и иодид марганца(III) неизвестны, но выделены темно-красные комплексные соли общей формулы  $\text{M}^I_2\text{MnCl}_6$ . Комплексы  $\text{Mn}(\text{III})$  с  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  до сих пор не удалось синтезировать, что объясняется, по-видимому, способностью  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  восстанавливать  $\text{Mn}^{III}$ .

Ацетат марганца(III)  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изучен наиболее подробно, поскольку он легко доступен, относительно устойчив и служит исходным веществом для синтеза других соединений  $\text{Mn}^{III}$ .

Ацетат марганца(III) получают окислением ацетата марганца(II) в горячей ледяной уксусной кислоте перманганатом или хлором.

Известно также несколько фосфатов и кислый сульфат  $Mn^{III}$ . Ион  $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$  входит в состав квасцов  $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Кроме тех комплексов с фтором и хлором, о которых шла речь выше, марганец(III) образует несколько чрезвычайно устойчивых комплексов. Трис(ацетилацетонато)марганец(III) легко получить реакцией  $Mn^{II}$  с перманганатом в избытке ацетилацетона; в присутствии последнего  $Mn^{II}$  окисляется даже воздухом, что затрудняет получение чистого бис(ацетилацетонато)марганца(II). Известны также комплексные анионы трис(оксалато)- и трис(малонато)-марганца(III), но они не обладают заметной устойчивостью к нагреванию, действию света или воды.

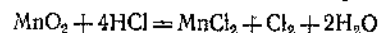
Единственным известным примером низкоспиновых комплексов марганца(III) служат соли иона  $[Mn(CN)_6]^{3-}$ . Марганец(II) в присутствии избытка ионов  $CN^-$  легко окисляется даже воздухом с образованием указанного иона. Впервые он был выделен из раствора в виде соли  $Mn^{II}$  состава  $Mn^{II}_3[Mn(CN)_6]_2$ . В дальнейшем из этой соли были получены другие.

#### 29.Г.4. Химия марганца(IV)

Можно привести лишь несколько примеров устойчивых соединений марганца(IV), в числе которых  $MnO_2$ ,  $MnF_4$  и  $Mn(SO_4)_2$ .

$MnF_4$  можно получить прямым фторированием металла в особых условиях [4]. Он обладает исключительной реакционной способностью. Это летучее твердое вещество серо-голубого цвета.

$MnO_2$  — твердое вещество темно-серого или почти черного цвета, обычно нестехиометрического состава.  $MnO_2$  широко распространена в природе и представляет собой один из главных источников марганца. Окись марганца(IV) можно получить осторожным прокаливанием ( $\sim 530^\circ$ )  $Mn(NO_3)_2$  на воздухе. Другой способ получения — восстановление перманганата в щелочном растворе, при этом образуется гидратированная форма  $MnO_2$ . Устойчивость  $MnO_2$  обусловлена в первую очередь ее ничтожной растворимостью. Но в кислых растворах восстановители легко вступают во взаимодействие с ней. Без нагревания  $MnO_2$  довольно инертна по отношению к большинству кислот, но и при нагревании она не растворяется с образованием ионов  $Mn^{IV}$ , а начинает проявлять свойства окислителя. Так, в присутствии  $HCl$  выделяется хлор



Эту реакцию часто используют для получения небольших количеств хлора в лабораторной практике. В присутствии серной кислоты

при  $110^\circ$  выделяется кислород и образуется кислый сульфат  $Mn^{III}$ .  $MnO_2$  можно сплавлять с другими окислами металлов, образующиеся при этом соединения называются *манганитами*. Так, в литературе описаны соединения, получающиеся при сплавлении  $MnO_2$  с окислами щелочноземельных металлов  $MO$  и имеющие состав  $MO \cdot \frac{1}{2}MnO_2$ ,  $MO \cdot MnO_2$ ,  $MO \cdot 2MnO_2$ ,  $MO \cdot 3MnO_2$  и  $MO \cdot 5MnO_2$ . Их состав, и структура этих соединений пока охарактеризованы довольно поверхностно.  $MnO_2$  растворяется в концентрированной  $KOH$  с образованием голубого раствора, содержащего эквивалентные количества ионов  $Mn^{IV}$  и  $Mn^{III}$ ; в этих условиях  $Mn^{IV}$  термодинамически неустойчив.

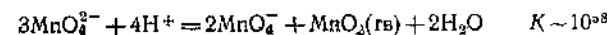
При окислении сернокислого раствора  $MnSO_4$  перманганатом образуются черные кристаллы  $Mn(SO_4)_2$ , выпадающие при охлаждении. Это соединение быстро гидролизует в разбавленных растворах серной кислоты, выделяя водную  $MnO_2$ .

Комплексные соли марганца(IV) состава  $M_2^I[MnX_6]$ , где  $X = Cl, F$ , можно получить восстановлением  $KMnO_4$  эфиром [5] соответственно в дымящих  $HCl$  и  $HF$ . Кроме того, можно назвать иодаты состава  $M_2^I[Mn(IO_3)_6]$ , а также довольно любопытные комплексы с глицерином, например  $Na_2[Mn(C_3H_5O_3)_2]$ .

#### 29.Г.5. Химия марганца(VI) и (VII)

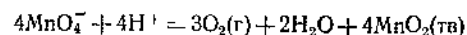
Марганец(VI) известен лишь в одной форме, а именно в виде иона *манганата*  $[MnO_4]^{2-}$ , окрашенного в темно-зеленый цвет. Этот ион образуется при окислении  $MnO_2$  в расплаве  $KOH$  нитратом калия, воздухом или другими окислителями. В чистом виде удалось выделить только две соли:  $K_2MnO_4$  и несколько водных форм  $Na_2MnO_4$ . Обе они имеют темно-зеленую, почти черную окраску.

Ион манганата устойчив только в сильнощелочных растворах. В кислой, нейтральной и слабощелочной среде он легко диспропорционирует



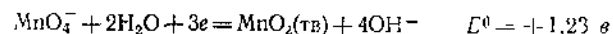
Марганец(VII) хорошо известен в виде солей иона перманганата  $[MnO_4]^-$ . Калиевая соль наиболее распространена, и ее широко используют в лабораторной практике в качестве окислителя. В промышленном масштабе  $KMnO_4$  получают электролитическим окислением щелочного раствора манганата калия. Водные растворы  $MnO_4^-$  можно готовить окислением растворов  $Mn^{II}$  при помощи очень сильных окислителей, например  $PbO_2$  или  $NaBiO_3$ . Ион окрашен в интенсивный пурпурный цвет, а кристаллы соли кажутся почти черными. Растворы перманганата неустойчивы, они разлагаются в соответ-

ствии с уравнением

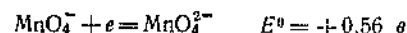


Реакция протекает в кислых растворах медленно, но достаточно заметно. В нейтральных и слабощелочных растворах в темноте разложение идет неизмеримо медленнее. Свеж способствует разложению, поэтому стандартные растворы перманганата следует хранить в темной посуде.

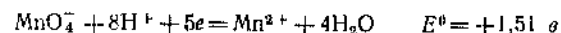
В щелочном растворе перманганат действует как сильный окислитель



В концентрированной щелочи при избытке  $\text{MnO}_4^-$  образуется ион мanganата



В кислом растворе, если имеется избыток восстановителя, идет восстановление перманганата до  $\text{Mn}^{2+}$



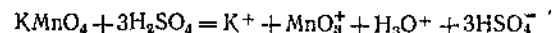
но поскольку  $\text{MnO}_4^-$  окисляет  $\text{Mn}^{2+}$



то конечным продуктом оказывается  $\text{MnO}_2$  (при наличии избытка перманганата).

При добавлении к концентрированному раствору серной кислоты небольшого количества перманганата калия образуется прозрачный зеленый раствор. Если прилить немного воды или взять большее количество  $\text{KMnO}_4$ , выделяется  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  в виде масла, окрашенного в красный цвет в проходящем свете и в зеленый в отраженном. Этот окисел при нагревании разлагается со взрывом на кислород и  $\text{MnO}_2$ , а с водой образует раствор марганцевой кислоты.

Зеленые растворы  $\text{KMnO}_4$  в концентрированной серной кислоте неустойчивы. Криоскопические измерения в разбавленных растворах указывают, что в них происходит ионизация



При более высоких концентрациях может образоваться  $\text{MnO}_3\text{HSO}_4$  или  $\text{MnO}_3\text{SO}_3\text{H}$ . На основании спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях было установлено, что ион  $\text{MnO}_4^+$  построен в виде плоского треугольника.

Еще одним примером описанного соединения марганца(VII) служит оксофторид  $\text{MnO}_3\text{F}$ .

## 29.Г.6. Электронное строение соединений марганца

**Высокоспиновые комплексы марганца(II).** Электронное строение соединений марганца(II) представляет большой интерес, поскольку на их примере можно довольно четко продемонстрировать некоторые важнейшие положения теории. На рис. 29.Г.1 приведен спектр иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в видимой области.  $\text{Mn}^{II}$  в октаэдрическом окружении с другими лигандами имеет аналогичный спектр. Приведенный спектр характеризуется следующими особенностями: а) малой интенсивностью полос поглощения, б) большим числом

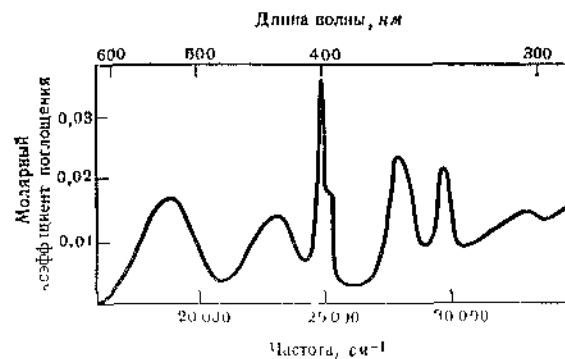


Рис. 29.Г.1. Спектр иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в видимой области, ион получен в водном растворе перхлората.

полос и в) различной шириной этих полос, причем одна из них является чрезвычайно узкой.

Все эти особенности спектра легко понять на основе теории поля лигандов.

Остановимся вначале на малой интенсивности полос поглощения. Именно это обстоятельство обуславливает слабую окраску иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Многие соли и комплексные соединения  $\text{Mn}^{II}$ , в которых ион находится в октаэдрическом окружении, также имеют бледно-розовый цвет, а мелкоизмельченные твердые вещества даже кажутся белыми. Причина малой интенсивности линий поглощения проста. В основном состоянии система  $d^5$ , находящаяся в слабом октаэдрическом поле, имеет на каждой  $d$ -орбитали по одному электрону, спины которых параллельны, т. е. система представляет собой спиновый секстет. Это соответствует основному состоянию свободного иона  $^6S$ , которое не расщепляется в поле лигандов. Это секстетное состояние является единственно возможным, так как всякая перестановка электронов в системе  $f_{2g}^3 e_g^2$  приводит к спариванию двух или четырех электронов, превращая это состояние в

спинетное или дублетное. Следовательно, все возбужденные состояния системы  $d^5$  имеют спиновую мультиплетность, отличную от мультиплетности основного состояния, и переходы между ними запрещены по спину. Вследствие слабого спин-орбитального взаимодействия такие переходы все же происходят, но соответствующие им полосы поглощения имеют очень малую интенсивность. Ориентировочно можно считать, что интенсивность таких запрещенных по спину переходов примерно в 100 раз меньше, чем для переходов, разрешенных по спину.

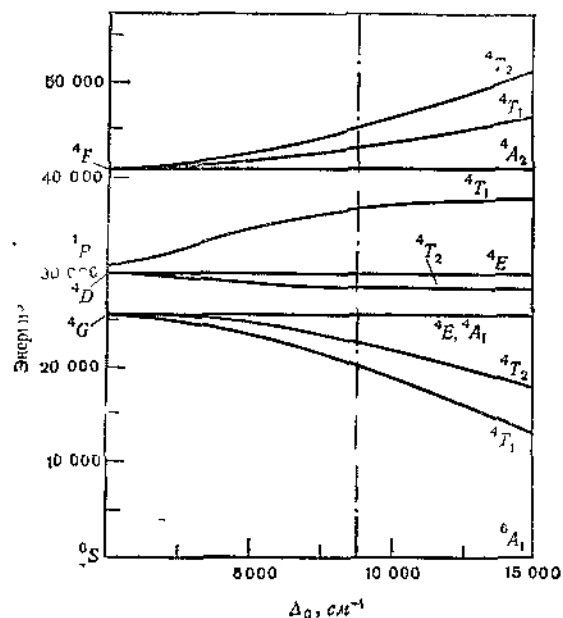


рис. 29.Г.2. Часть диаграммы энергетических уровней для иона  $Mn^{2+}$ , содержащая только секстетные и кватертные состояния. Приведены энергии различных термов Расселла — Саундерса при  $\Delta = 0$  для иона  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  (а не для свободного иона  $Mn^{2+}$ ). Вертикальная линия (— — —) соответствует значению  $\Delta = 8600 \text{ см}^{-1}$ .

Чтобы объяснить происхождение наблюдаемого числа полос поглощения и их ширину, следует обратиться к диаграмме энергетических уровней. На рис. 29.Г.2 приведена упрощенная диаграмма для системы  $d^5$ , на которой отсутствуют состояния, дважды возбужденные по спину. Многие из них имеют очень высокую энергию, и переходы из основного секстетного в дублетные состояния дважды запрещены по спину; поэтому они практически никогда не наблюдаются. На диаграмме указаны четыре кватертных терма Расселла —

Саундерса для свободного иона, а также величины их расщепления в зависимости от силы поля лигандов. Если принять  $\Delta$  равным  $8600 \text{ см}^{-1}$  (на диаграмме этому значению соответствует вертикальная пунктирная линия), то можно объяснить появление всех полос поглощения иона  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ . Из диаграммы видно, что в принятом приближении состояния  ${}^4E$  и  ${}^4A_1$ , возникающие из терма  ${}^4G$ , являются вырожденными. В действительности это не совсем так: на узкой полосе поглощения при  $\sim 25\,000 \text{ см}^{-1}$  заметно небольшое плечо. Можно также отметить, что приведенные на диаграмме энергии термов Расселла — Саундерса понижены по сравнению с энергиями термов свободного иона вследствие нефелоксетического эффекта (стр. 88). Следует также отметить, что имеются три терма, энергия которых не зависит от силы поля лигандов: состояние  ${}^4A_1$  из терма  ${}^4F$ , состояние  ${}^4E$  из терма  ${}^4D$  и состояния ( ${}^4E_1$ ,  ${}^4A_1$ ) из  ${}^4G$ . Подобная ситуация никогда не возникает для высших состояний, обладающих одинаковой спиновой мультиплетностью с основным состоянием. В данном же случае появляется реальная возможность достаточно точно измерить уменьшение параметров межэлектронного отталкивания.

Теоретическое рассмотрение показывает, что ширина спектральных линий, соответствующих  $d \rightarrow d$  переходам, должна быть пропорциональна их энергии. Энергетические линии описывающих высшие состояния, относительно линии основного состояния. В данном случае энергия основного состояния не зависит от силы поля лигандов. Следовательно, ширина полос должна быть пропорциональна просто наклону линий соответствующих высших состояний, приведенных на рис. 29.Г.2. Сравнение спектра иона  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  с диаграммой энергетических уровней показывает, что это предсказание оправдывается вполне удовлетворительно. Так, самые узкие полосы наблюдаются при  $\sim 25\,000$  и  $\sim 29\,500 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует переходам в высшие состояния с нулевым наклоном. Легко можно заметить также, что ширина других полос тем больше, чем больше наклон энергетических линий высших состояний.

Попытаемся чисто качественно объяснить, почему ширина полосы пропорциональна наклону энергетической линии. Поскольку атомы лигандов совершают колебания, параметр  $\Delta$ , определяющий силу поля, также колеблется около какого-то среднего значения, соответствующего среднему положению лигандов. Если разность энергий основного и возбужденного состояний в сильной степени зависит от величины  $\Delta$ , то она также будет изменяться вместе с  $\Delta$  вследствие изменения в ходе колебаний расстояния металл — лиганд. Если же разность энергий двух состояний мало зависит от значения  $\Delta$ , то энергия перехода почти не будет изменяться при изменении расстояния металл — лиганд. Рис. 29.Г.3 наглядно иллюстрирует сказанное.



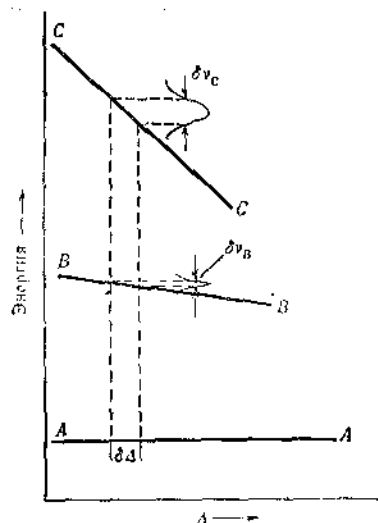


Рис. 29.Г.3. Диаграмма, показывающая, каким образом ширина полосы поглощения связана с наклоном линии высшего состояния по отношению к основному состоянию.  $A \rightarrow A$  — энергия основного состояния;  $B \rightarrow B$  и  $C \rightarrow C$  — энергии двух высших состояний как функции параметра силы поля лигандов  $\Delta$ ;  $\delta\Delta$  — интервал изменений  $\Delta$  за счет колебаний лигандов.  $\delta\nu_B$  и  $\delta\nu_C$  — ширины полос, обусловленных переходами  $A \rightarrow B$  и  $A \rightarrow C$ .

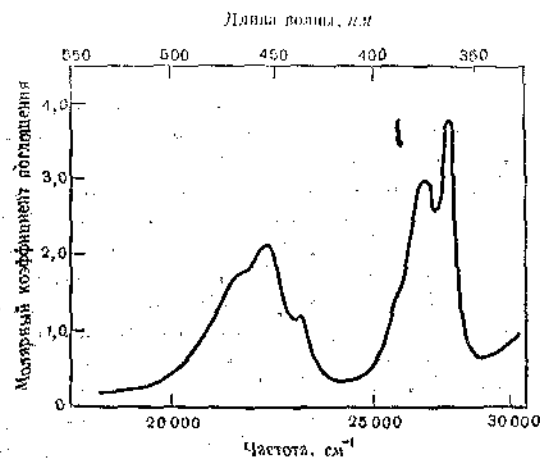


Рис. 29.Г.4. Спектр поглощения в видимой области тетраэдрического комплекса марганца(II),  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ .

Как уже отмечалось выше, тетраэдрические комплексы  $\text{Mn}^{II}$  имеют желто-зеленую окраску, гораздо более интенсивную, чем окраска октаэдрических комплексов. Типичный спектр тетраэдрического комплекса приведен на рис. 29.Г.4. Из рисунка прежде всего видно, что величина молярного коэффициента поглощения лежит в пределах 1,0—4,0, в то время как в случае октаэдрического комплекса  $\text{Mn}^{II}$  (см. рис. 29.Г.1) она составляет всего 0,01—0,04. Разница в 100 раз в интенсивности поглощения между тетраэдрическими и октаэдрическими комплексами характерна не только для этих соединений, но, как будет видно в дальнейшем, и для соответствующих комплексов  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Co}^{II}$ . Причины этого явления не вполне понятны. Существует мнение, что оно отчасти связано с примесью  $p$ -характера к  $d$ -орбиталям металла в тетраэдрических комплексах, поскольку именно в тетраэдрической координации такой процесс облегчается перекрыванием  $d$ -орбиталей металла с орбиталями лигандов.

Из рис. 29.Г.4 видно, что в спектре тетраэдрического иона имеется шесть полос поглощения, сгруппированных по три, так же как в случае иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , но здесь они расположены гораздо ближе одна к другой. Этого следует ожидать, поскольку величина  $\Delta$  в тетраэдрическом комплексе  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  должна быть меньше, чем в  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . На диаграмме энергетических уровней (рис. 29.Г.2) видно, что полоса с максимальной интенсивностью в группе, отвечающей более низким значениям энергии, соответствует переходу на уровень ( ${}^4E_1$ ,  ${}^4A_1$ ), энергия которого не зависит от силы поля лигандов. Данная полоса поглощения, по-видимому, будет самой узкой, несмотря на то что она частично перекрывается с двумя другими в этой же группе. Тот факт, что эта полоса наблюдается при  $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$ , а в  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  аналогичная полоса появляется при  $\sim 25\,000\text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о большем нефелоуксестическом эффекте в случае тетраэдрических комплексов по сравнению с октаэдрическими. Это вполне согласуется с высказанным выше предположением о том, что повышенная интенсивность полос поглощения обусловлена, по крайней мере частично, увеличенным перекрыванием орбиталей.

**Низкоспиновые комплексы марганца(II).** Из рис. 29.Г.2 видно, что при увеличении  $\Delta$  энергия кватерного состояния уменьшается, стремясь опуститься ниже уровня основного состояния  ${}^6S$ . Отметим, что для простоты в диаграмму не включены дублетные состояния, однако может оказаться, что одно из них пересечет линию основного состояния  ${}^6S$  раньше кватерного и после этого станет основным состоянием. Выше при рассмотрении простой диаграммы расщепления  $d$ -орбиталей был сделан такой же вывод (стр. 58), а именно: при достаточно больших значениях  $\Delta$ , основной конфигурицей становится  $t_{2g}^5$  с одним неспаренным электроном. Оказыва-



ется, что у  $Mn^{II}$  спаривание электронов происходит только в присутствии лишь немногих лигандов, поскольку для этого необходима достаточно большая энергия. К числу таких лигандов относятся, например, лиганды, способные повышать величину  $\Delta_o$  за счет образования  $\pi$ -связей. Хорошо известны следующие низкоспиновые комплексы  $Mn^{II}$ :  $[Mn(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$  и несколько комплексов с изонитрильной группой состава  $[Mn(CNR)_6]^{3+}$ .

**Соединения марганца(III).** Основное состояние  $Mn^{III}$   ${}^5E_g(t_{2g}^3 e_g)$  в октаэдрическом поле в соответствии с теоремой Яна — Теллера претерпевает искажение. Из-за нечетного числа  $e_g$ -электронов это искажение должно быть достаточно большим (стр. 75), как и в случае соединений  $Cr^{II}$  и  $Cu^{II}$ . Оно заключается в заметном удлинении двух *транс*-связей при незначительном различии остальных четырех связей. В нескольких случаях это действительно удалось обнаружить. Так,  $MnF_3$  построен в основном так же, как  $VF_3$ , т. е. каждый ион  $Mn^{3+}$  или  $V^{3+}$  окружен октаэдром из ионов  $F^-$ . Но две связи  $Mn-F$  имеют длину 1,79 Å, две другие 1,91 Å и оставшиеся две — 2,09 Å. В молекуле  $Mn(OH)O$  каждый ион  $Mn^{3+}$  окружен четырьмя атомами кислорода в плоскости с расстояниями 1,85 и 1,92 Å, а два атома O удалены более чем на 2,30 Å. Шпинельная структура  $Mn_3O_4$  также искажена: ионы  $Mn^{2+}$  занимают тетраэдрические пустоты, а ионы  $Mn^{3+}$  — октаэдрические; за счет искажения октаэдров решетка этого соединения в конечном счете превращается из кубической в вытянутую тетрагональную. Правда, в случае  $Mn(acac)_3$  шесть атомов кислорода расположены по октаэдру, и упомянутое выше искажение не наблюдается [6]. Причины этого не вполне понятны. Можно предположить, что в данном соединении  $\pi$ -система хелатных колец вносит в поле лигандов элемент значительно более низкой симметрии ( $D_3$ ), и это, видимо, как-то препятствует проявлению эффекта Яна — Теллера. Остается установить, каким именно образом.

Упрощенная диаграмма энергетических уровней для системы  $d^4$  приведена на рис. 29.Г.5. Из нее становится понятным, что могут существовать высоко- и низкоспиновые октаэдрические комплексы. Поскольку следующее по энергии квинтетное состояние ( ${}^5F$ , возникшее из конфигурации  $d^3s$ ) лежит на  $\sim 110\,000\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния  ${}^5D$  свободного иона, то следует ожидать появления лишь одной полосы поглощения ( ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ) в видимой области. В спектрах  $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ , трис(оксалато)- и трис(ацетилацетонато)-марганца(III) наблюдается довольно широкая полоса при  $20\,000\text{ см}^{-1}$ , которая, по-видимому, и обуславливает красный или красно-коричневый цвет высокоспиновых комплексов  $Mn^{III}$ . Однако спектры некоторых других комплексов  $Mn^{III}$  с координационным числом шесть не столь просты. Детальная интерпретация этих спектров затруднена, возможно, из-за статического и динамического

эффектов Яна — Теллера [7], которые нарушают высокую симметрию ( $O_h$ ) системы. В низкоспиновом комплексе  $[Mn(CN)_6]^{3-}$ , по-видимому, не должно быть никаких переходов при низких частотах, т. е. в той области, где полосы затемнялись бы сильным поглощением ультрафиолетового излучения. Так оно и оказалось в действительности.

**Соединения марганца(VI) и (VII).** Ион марганата имеет один неспаренный электрон. Но его свойства невозможно предсказать на основе теории поля лигандов вследствие слишком большого перекры-

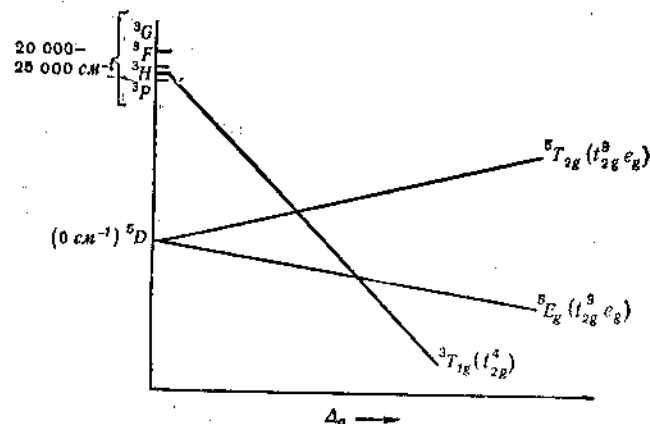


Рис. 29.Г.5. Упрощенная диаграмма энергетических уровней для системы  $d^4$  ( $Mn^{III}$ ) в октаэдрическом поле.

вания орбиталей металла и кислорода. В данном случае необходимо использовать метод молекулярных орбиталей. В этом нет ничего удивительного, так как не приходится сомневаться в том, что ион  $Mn^{6+}$ , окруженный ионами  $O^{2-}$ , не существует. В действительности значительная часть электронной плотности смещается от ионов кислорода на орбитали марганца.

У иона перманганата нет неспаренных электронов, но он обладает небольшим парамагнетизмом, не зависящим от температуры (см. стр. 22). При помощи полуэмпирических методов теории МО (см. стр. 102) были предприняты попытки составить полное описание электронного строения ионов  $MnO_4^{2-}$  и  $MnO_4^-$  и объяснить их спектр и магнитные свойства. Несмотря на то что на этом пути удалось достигнуть некоторых успехов, остается еще много трудностей, и некоторые из них связаны с недостатками выбранного метода расчета [8].

## 29.Д. ЖЕЛЕЗО

Для данного элемента остаются в силе те общие закономерности относительно устойчивости различных состояний окисления, о которых шла речь выше. Особенность железа состоит в том, что для него неизвестны соединения, в которых проявлялось бы состояние окисления, равное общему числу электронов в его валентной оболочке (в данном случае 8). Высшее известное состояние окисления железа равно VI, но и оно редко встречается и не имеет большого значения в химии железа. Даже степень окисления, равная III, важная для хрома, у железа отстает на задний план по сравнению с состоянием окисления II. В дальнейшем будет видно, что эта тенденция сохранится и в случае кобальта ( $\text{Co}^{\text{III}}$  устойчив только в комплексах, которых, правда, известно множество) и в случае никеля ( $\text{Ni}^{\text{III}}$  существует только в особых условиях).

Соединения железа можно изучать при помощи недавно разработанного метода — разновидности спектроскопии ядерного резонанса, основанной на эффекте Мессбауэра [1]. Несмотря на то что эффект Мессбауэра, помимо железа, можно наблюдать на примере еще 28 ядер, ценную химическую информацию с его помощью удалось получить только для олова, хотя в случае олова применение метода встречает гораздо больше ограничений, чем в случае железа. В случае железа эффект Мессбауэра заключается в следующем: изотоп  $^{57}\text{Fe}$ , который образуется при распаде  $^{57}\text{Co}$ , может переходить в возбужденное состояние ( $t_{1/2} \approx 10^{-7}$  сек) с энергией возбуждения 14,4 кэв, это приводит к появлению очень узкого пика резонансного поглощения. Так, если  $\gamma$ -излучение направить от источника  $^{57}\text{Co}$  на объект, в котором ядра железа находятся в том же окружении, что и атомы источника, возникает резонансное поглощение  $\gamma$ -лучей. Но если ядра Fe находятся в другом окружении, то никакого поглощения не произойдет. Чтобы вызвать резонансное поглощение, необходимо сообщить объекту, поглощающему излучение, некоторую скорость относительно источника. Это движение изменяет энергию попадающих на объект квантов (за счет эффекта Доплера), и при определенной скорости энергия может стать равной энергии возбуждения ядер, поглощающих излучение. Сдвиг линии поглощения относительно линии нержавеющей стали, принятой за нуль, выражают в единицах скорости (мм/сек), а не энергии. Сдвиг резонансного поглощения зависит как от координационного окружения, так и от температуры. Химический или изомерный сдвиг является линейной функцией плотности  $s$ -электронов у ядра; так, для  $\text{Fe}^{2+}$  наблюдается более положительный сдвиг, чем для  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку 4  $s$ -электроны в  $\text{Fe}^{2+}$  в большей степени экранированы  $d$ -электронами. При помощи мессбауэровского спектра, кроме того, можно получить следующую информацию:

а) Даже если все ядра находятся в одинаковом окружении, может произойти расщепление пика резонансного поглощения. Расщепление определяется взаимодействием между градиентом электрического поля на ядре и ядерным квадрупольным моментом. Градиент электрического поля связан с асимметрией распределения электронной плотности. Так,  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) или  $\text{Fe}^{\text{II}}$  в  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  обладают сферически-симметричным распределением заряда, а  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ) — несимметричным, и, следовательно, в этом случае возникает квадрупольное расщепление.

б) Расщепление линии поглощения может быть обусловлено и магнитным дипольным взаимодействием. В таком случае метод дает ценные сведения о магнитных упорядоченных состояниях (т. е. ферромагнитных и антиферромагнитных). Рассмотрим несколько примеров применения метода мессбауэровской спектроскопии:

1. Было показано, что в берлинской лазури  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  содержатся отдельные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , что подтверждается и другими методами.

2. В  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  понижение электронной плотности на атоме Fe вследствие образования  $\pi$ -связей приводит к появлению изомерного

Таблица 29 Д 1

(Состояния окисления и координационные соединения железа)

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Fe}^{\text{II}}$	4	Тетраэдр	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ , $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$
$\text{Fe}^0$	5	Тригональная бипирамида	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ , $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$
	6	Октаэдр <sup>(2)</sup>	$\text{Fe}(\text{CO})_6\text{H}^+$ , $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{H}^+$
$\text{Fe}^{\text{I}}$ , $d^7$	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{NO}]^{2+}$
$\text{Fe}^{\text{III}}$ , $d^5$	4	Тетраэдр	$\text{FeCl}_4^{3-}$
	5	»	$\text{Fe}(\text{dien Me})\text{X}_2^{\frac{1}{2}}$
	6 <sup>6</sup>	Октаэдр	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{Fe}^{\text{III}}$ , $d^5$	4	Тетраэдр	$\text{FeCl}_4^-$ , $\text{Fe}^{\text{III}}$ в $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	6 <sup>6</sup>	Октаэдр	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{acac})_3$
	7	Приблизительно пентагональная бипирамида	$[\text{Fe} \cdot \text{ЭДТК}(\text{H}_2\text{O})]^-$
$\text{Fe}^{\text{IV}}$ , $d^4$	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$
$\text{Fe}^{\text{V}}$ , $d^3$	4	Тетраэдр	$\text{FeO}_4^{3-}$
$\text{Fe}^{\text{VI}}$ , $d^2$	4	»	$\text{FeO}_4^{2-}$

<sup>1</sup> См. вставку к табл. 29 Г.1, стр. 245<sup>6</sup> Наиболее распространенные состояния.

сдвига в области  $\text{Fe}^0$ . В замещенных комплексах  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}$  (в том случае, когда X является более сильной  $\pi$ -кислотой, чем  $\text{CN}^-$ ) заполнение 3d-оболочки уменьшается и соответственно возрастает плотность s-электронов на ядре, так как при меньшем экранировании 4s-оболочка сокращается. Таким образом, было установлено, что по силе  $\pi$ -кислотных свойств лиганды можно расположить в следующем порядке:  $\text{NO}^+ > \text{CN}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- \sim \text{NH}_3$ .

3. В случае иона  $\text{FeO}_4^{2-}$  величина изомерного сдвига отличается от величины, ожидаемой для иона  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  (конфигурация  $d^2$ ) с учетом гибридных орбиталей  $sp^3$ . По-видимому, необходимо учитывать и то обстоятельство, что связывающие электроны в значительной степени могут занимать 3d-орбитали.

4. При переходе от  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4-}$  к изоэлектронному иону  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  вид спектра резко изменяется: вместо одной широкой линии поглощения появляется хорошо разрешенный дублет. Это явление может быть связано с повышенной асимметрией электронного облака в случае  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , которая возникает в результате возросшего  $\pi$ -характера связи  $\text{Fe}-\text{NO}$  по сравнению с  $\text{Fe}-\text{CN}$ .

Состояния окисления и стереохимия соединений железа приведены в табл. 29.Д.1.

### 29.Д.1. Элемент

По распространению в природе железо занимает среди металлов второе место после алюминия, а по содержанию в земной коре оно стоит на четвертом месте. Существует мнение, что ядро Земли состоит главным образом из железа и никеля, но поскольку железо встречается и в составе метеоритов, то, по-видимому, оно распространено во всей солнечной системе. Главные руды железа — это *гематит*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *магнетит*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *лимонит*  $\text{FeO}(\text{OH})$  и *сидерит*  $\text{FeCO}_3$ .

Техническое получение и металлургия железа представляют собой обширную область, которая здесь описана не будет (см. курс Реми). Химически чистое железо можно получить восстановлением чистой окиси железа (которая получается при термическом разложении оксалата, карбоната или нитрата двухвалентного железа) при действии водорода, электролизом водных растворов солей железа, а также при термическом разложении карбонила железа.

Чистое железо представляет собой белый блестящий металл, т. пл.  $1528^\circ$ . Оно не отличается большой твердостью и весьма реакционноспособно. Во влажном воздухе железо довольно быстро окисляется с образованием гидратированной окиси, которая не обладает защитными свойствами, так как, расслаиваясь, обнажает свежую

поверхность металла. В очень мелкоизмельченном состоянии металлическое железо пирофорно. Оно энергично взаимодействует с хлором при слабом нагревании, а также с большинством других неметаллов, в том числе с остальными галогенами, серой, фосфором, бором, углеродом и кремнием. Карбид и силицид играют важную роль в технической металлургии железа.

Металл легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. В кислотах, не являющихся окислителями, и в отсутствие воздуха образуется  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . На воздухе или в теплой разбавленной азотной кислоте часть железа переходит в  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Сильная окислительная среда, например концентрированная азотная кислота или кислоты, содержащие бихромат, пассивируют железо. Вода, из которой удален воздух, и разбавленные деаэрированные растворы щелочей слабо воздействуют на железо, но с горячей концентрированной гидроокисью натрия оно вступает в реакцию.

При температурах вплоть до  $906^\circ$  металл имеет объемноцентрированную решетку, в интервале  $906-1401^\circ$  — кубическую плотноупакованную структуру, при дальнейшем повышении температуры решетка опять становится объемноцентрированной. Железо ферромагнитно до температуры Кюри, равной  $768^\circ$ , при которой оно становится парамагнитным.

### 29.Д.2. Окислы железа

Все окислы железа будут рассмотрены в одном разделе, а не по принципу различных состояний окисления, так как для этих окислов характерно глубокое сходство в строении. Известны три окисла железа. Их состав практически всегда отклоняется от стехиометрии, но в идеальном случае он был бы следующим:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Окись железа(II) образуется в виде черного пирофорного порошка при нагревании оксалата железа(II) в вакууме. Даже непродолжительное нагревание окиси железа до высокой температуры делает его менее реакционноспособным. Кристаллическую  $\text{FeO}$  можно получить только в равновесных условиях при достаточно высокой температуре с последующим быстрым охлаждением системы. При более низкой температуре  $\text{FeO}$  неустойчива и разлагается на  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Если нагретую до высокой температуры систему, содержащую  $\text{FeO}$ , охлаждать медленно, то будет происходить диспропорционирование с образованием  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  $\text{FeO}$  имеет структуру каменной соли.

Бурая водная окись трехвалентного железа  $\text{FeO}(\text{OH})$  известна в нескольких формах в зависимости от способа получения, например,

гидролизом раствора хлорида железа(III) при повышенной температуре или окислением гидроокиси железа(II). Нагревание до 200° приводит в конечном счете к образованию красно-коричневой  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2]. Этот окисел встречается в природе в виде минерала гематита. Он имеет структуру корунда, но ионы кислорода образуют *гексагональную* плотную упаковку, в которой атомы  $\text{Fe}^{III}$  занимают октаэдрические пустоты. В других условиях — при осторожном окислении  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или при нагревании одной из модификаций  $\text{FeO}(\text{OH})$  (ленидокроцит) — образуется другая форма  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , называемая  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это соединение имеет *кубическую* плотноупакованную структуру из ионов кислорода, в которой ионы  $\text{Fe}^{III}$  беспорядочно распределены по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам.

Наконец,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — смешанная окись  $\text{Fe}^{II}$ — $\text{Fe}^{III}$ ; она встречается в природе в виде черных кристаллов минерала магнетита, имеющих октаэдрическое строение.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можно получить сильным прокаливанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (выше 1400°) или нагреванием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 250° в вакууме.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет структуру браунитовой шпинели (стр. 68, ч. 1). Так, все ионы  $\text{Fe}^{II}$  занимают октаэдрические пустоты, а ионы  $\text{Fe}^{III}$  распределены поровну в тетраэдрических и октаэдрических пустотах кубической плотной упаковки, образованной ионами кислорода.

Характерное для всех рассмотренных окислов отклонение от стехиометрического состава до некоторой степени обусловлено внутренним сходством в их строении. В самом деле, любую структуру (за исключением  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) можно рассмотреть, исходя из кубической плотной упаковки, образованной ионами кислорода, и лишь распределяя в нужном отношении ионы  $\text{Fe}^{II}$  и (или)  $\text{Fe}^{III}$  между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами. Так, если все октаэдрические пустоты заполнены ионами  $\text{Fe}^{II}$ , образуется идеальная структура  $\text{FeO}$ . Если часть ионов  $\text{Fe}^{II}$  заменить на  $2/3$  ионами  $\text{Fe}^{III}$ , то образуется обычная дефектная структура окиси двухвалентного железа, например  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , где  $x$  чаще всего равен  $\sim 0,05$ . Если процесс замены одних ионов другими продолжить до тех пор, пока две трети всего числа ионов железа не составят ионы  $\text{Fe}^{III}$ , половина которых переместится в тетраэдрические пустоты, то образуется  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Замена оставшихся ионов  $\text{Fe}^{II}$  на  $\text{Fe}^{III}$  приводит к  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Тот факт, что каждый из рассматриваемых окислов может изменять состав, приближаясь к одному или даже двум другим окислам, без существенной ломки структуры, а лишь за счет перераспределения ионов между тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами, является причиной их легкого взаимного превращения, типичного для них нестехиометрического состава, что в конечном счете является причиной сложности систем  $\text{Fe}$ — $\text{O}$ .

### 29.Д.3. Химия железа(II), $d^6$

**Галогениды.** Известны все четыре галогенида  $\text{Fe}^{II}$  как в безводном, так и в гидратированном состоянии. Иодид и бромид получают непосредственным взаимодействием элементов, хотя при горении железа в броме только избыток металла препятствует образованию  $\text{FeBr}_3$ . Непосредственное взаимодействие хлора и фтора с железом приводит к образованию галогенидов  $\text{Fe(III)}$ , но при действии на металл фтористого водорода и хлористого водорода получаются  $\text{FeF}_2$  и  $\text{FeCl}_2$ . Хлорид железа(II) также легко можно получить восстановлением трихлорида железа водородом при нагревании, восстановлением раствора трихлорида в тетрагидрофуране избытком железных опилок, а также кипячением  $\text{FeCl}_3$  в хлорбензоле.

Металл растворяется в водных галогеноводородных кислотах (а также медленно в воде, содержащей иод). Из этих растворов выделяются кристаллогидраты галогенидов железа(II).  $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (бесцветный),  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (свегло-зеленый),  $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (светло-зеленый) и  $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (светло-зеленый). Безводные фторид и хлорид можно получить нагреванием гидратов в токе соответствующего галогеноводорода. Рентгеноструктурный анализ показал, что  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  содержит в качестве структурной единицы октаэдр *транс*  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , а не ион с шестью молекулами воды.

**Другие соли.** Железо(II) образует соли практически со всеми устойчивыми анионами. Эти соли получают при выпаривании соответствующих водных растворов, как правило, в виде зеленых кристаллогидратов. Типичными солями являются  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что сульфат и перхлорат содержат октаэдрические ионы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Важной двойной солью является соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , довольно устойчивая на воздухе. Ее широко применяют в объемном анализе для приготовления стандартных растворов железа(II), а также в качестве калибровочного вещества при манометрических измерениях. Многие другие соединения двухвалентного железа обладают большей или меньшей устойчивостью к окислению воздухом, а также в разной степени теряют при хранении кристаллизационную воду, вследствие чего их нельзя применять в качестве стандартных веществ. Особенно это относится к соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которая при хранении медленно выветривается и приобретает желто-коричневую окраску.

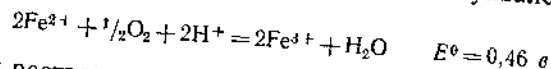
Карбонат, гидроокись и сульфид железа(II) выпадают в осадок из водных растворов солей железа(II). Карбонат и гидроокись белого цвета, но на воздухе они быстро темнеют за счет окисления. При длительном стоянии на воздухе осажденная  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  целиком превращается в  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Сульфид также медленно окисляется.

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами. Гидроокись легко растворяется в кислотах, но ее можно растворить и в концентрированной гидроокиси натрия. При кипячении 50%-ной  $\text{NaOH}$  с мелко-раздробленным железом и при последующем охлаждении выпадают мелкие голубовато-зеленые кристаллы  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ . Удастся также получить соли стронция и бария.

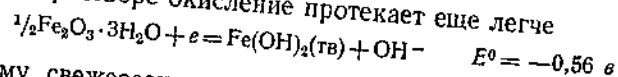
Гидроокись железа(II) можно получить в виде кристаллов со структурой браунита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Сульфид железа(II), а также  $\text{FeS}_2$ , были уже рассмотрены ранее при обсуждении их строения (стр. 387, ч. 2).

**Химия водных растворов.** Водные растворы железа(II) в отсутствие других комплексообразующих агентов содержат ионы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , окрашенные в бледный голубовато-зеленый цвет. Потенциал пары  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$  равен 0,771 в, следовательно, молекулярный кислород в кислом растворе может окислить двухвалентное железо в трехвалентное

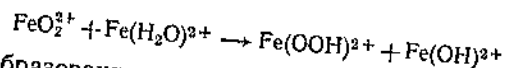


В щелочном растворе окисление протекает еще легче



Поэтому свежесажженная гидроокись двухвалентного железа быстро темнеет на воздухе. При повышении кислотности окисление ионов железа(II) замедляется (несмотря на то что потенциал окислительной реакции становится более положительным). Причины этого явления, по видимому, чисто кинетические, поскольку  $\text{Fe}^{III}$  находится в растворе в виде комплекса с группой  $\text{OH}^-$  (за исключением очень кислых растворов).

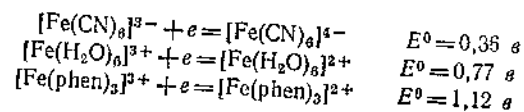
Окисление  $\text{Fe}^{II}$  в  $\text{Fe}^{III}$  молекулярным кислородом, вероятно, протекает через стадию образования иона  $\text{FeO}_2^+$ , в котором кислород связан так же, как в  $\text{O}_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$  (см. стр. 207, ч. 2 и последующий раздел о гемоглобине). Кинетика реакции согласуется также с предположением о том, что в результате взаимодействия  $\text{Fe}^{2+}$  с  $\text{FeO}_2^+$  образуется двухъядерное промежуточное соединение. Суммарная реакция



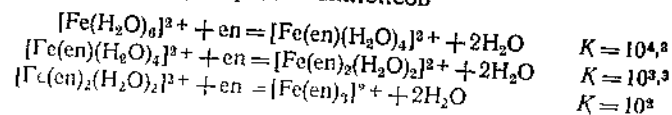
приводит к образованию гидроперекисного иона, который быстро разлагается на  $\text{Fe}^{III}$  и ион  $\text{HO}_2^+$ , причем последний в свою очередь либо окисляет  $\text{Fe}^{2+}$ , либо разлагается до  $\text{O}_2$ . Гидроперекисный ион был обнаружен в реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Комплексы.** Железо(II) образует множество комплексов, большинство из которых имеет октаэдрическое строение. Комплексы железа(II) обычно окисляются в комплексы железа(III). Система  $\text{Fe}^{II} - \text{Fe}^{III}$  в водном растворе представляет собой наглядный при-

мер влияния комплексообразующих лигандов на относительную устойчивость состояний окисления



Галогениды железа(II) реагируют с газообразным аммиаком, образуя несколько аммиакатов, причем максимально присоединяется шесть молекул аммиака. Рентгеноструктурный анализ показал, что аммиакаты содержат ион  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Другие безводные соединения железа(II) тоже поглощают аммиак. Амминные комплексы неустойчивы в воде, однако устойчивы в насыщенных водных растворах аммиака. Известно много устойчивых в водном растворе комплексов с хелатными лигандами, содержащими амино-группу. Так, этилендиамин образует ряд комплексов



$\beta$ -Дикетоны ( $\text{diket}$ ) образуют устойчивые комплексы типа внутренних солей  $\text{Fe}(\text{diket})_2$ . Если учесть полимерную природу аналогичных соединений  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Ni}^{II}$ , а также слабо выраженную способность  $\text{Fe}^{II}$  образовывать комплексы с координационным числом 4, то представляется довольно вероятным, что и в случае  $\text{Fe}^{II}$  октаэдрические комплексы образуются в результате полимеризации.

Хорошо известная проба коричневого кольца на нитраты и нитриты основана на том, что в определенных условиях получается окись азота, которая соединяется с ионом железа(II), образуя коричневый комплекс  $[\text{Fe}^I(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ . В нем железо формально находится в состоянии окисления +I (см. стр. 149).

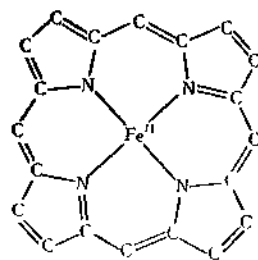
Хорошо известный гексацианоферрат(II)-ион, часто называемый ферроцианидным, представляет собой чрезвычайно устойчивый комплекс железа(II). Он образует множество солей с разными катионами. Свободная кислота  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  выпадает в осадок в виде соединения с эфиром (оно, вероятно, содержит оксониевый ион  $\text{R}_2\text{OH}^+$ ) при добавлении эфира к сильноокислому раствору ферроцианидных ионов. Эфир можно удалить, а кислота остается в виде белого порошка. Растворенная в воде кислота является четырехосновной. В твердом состоянии протоны связаны с атомами азота групп  $\text{CN}$  внутримолекулярными водородными связями (см. стр. 29, ч. 2).

С некоторыми дифосфинами  $\text{Fe}^{II}$  образует комплексы состава  $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{diphos})_2]$ , при обработке которых  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ получают гидридные комплексы  $\text{trans-}[\text{FeHCl}(\text{diphos})_2]$  и  $\text{trans-}$

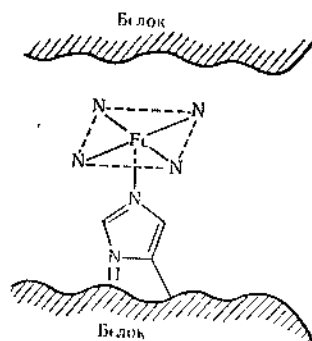
[FeH<sub>2</sub>(diphos)<sub>2</sub>]. Гидридные комплексы легко окисляются воздухом, но обладают высокой термической устойчивостью.

По сравнению с Co<sup>II</sup> и Ni<sup>II</sup> железо(II) обладает пониженной способностью образовывать тетраэдрические комплексы; тем не менее известно достаточно много таких комплексов и, без сомнения, число известных примеров можно увеличить. Ионы [FeX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> образуют соли с некоторыми катионами большого радиуса [3а]. Кроме того, описаны нейтральные комплексы FeL<sub>2</sub>X<sub>2</sub> и комплексы, содержащие катионы FeL<sub>2</sub><sup>+</sup>, с лигандами типа (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO или Ph<sub>3</sub>PO [3б].

Наконец, необходимо кратко рассмотреть важнейший комплекс железа(II) — гемоглобин, белковую молекулу крови, выполняющую в организме функции переносчика кислорода. Молекула состоит из белка глобина, к которому присоединены четыре молекулы гема. Гем представляет собой комплекс протопорфирина IX, основу которого составляет порфиновое кольцо (29.Д.1), содержащее различные заместители



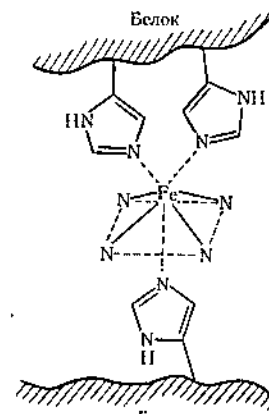
29.Д.1



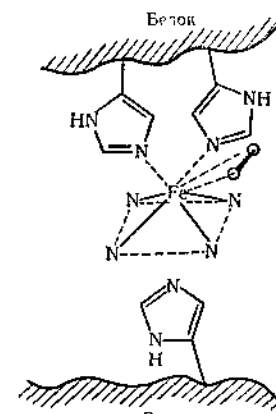
29.Д.11

во внешних кольцах. Существует мнение, что реальная система должна быть резонансным гибридом структуры 29.Д.1 только с другим расположением двойных связей. В гемоглобине, для которого неизвестно число аминокислотных единиц в белковой молекуле, связь с молекулами гема осуществляется посредством имидазольных колец молекул гистидина. Принято считать, что железо связано с гистидином только одной связью, как показано на схеме 29.Д.11. При этом атом Fe<sup>II</sup> находится в октаэдрическом координационном окружении с одним свободным узлом, который может быть занят молекулой O<sub>2</sub>, CO, PF<sub>3</sub> и т. д. Недавно получены новые данные [4], в соответствии с которыми три молекулы гистидина могут присоединяться к Fe<sup>II</sup>, координационное число которого становится равным 7 (29.Д.111.). Рентгеноструктурный анализ показывает, что

атом железа в гемоглобине находится вне плоскости порфирина. Это следует также из структуры 29.Д.111.



29.Д.111



29.Д.114

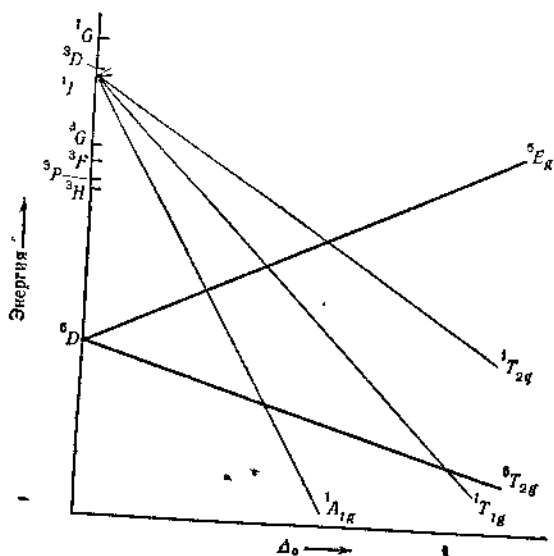
Механизм связывания кислорода молекулами гема не совсем ясен. Молекулы гема как бы спрятаны в складках белковой молекулы и экранированы ее гидрофобными участками. Гем, лишенный такой защиты, чрезвычайно легко окисляется воздухом в соответствующий комплекс Fe<sup>III</sup>, и гемоглобин теряет свою уникальную способность к обратимому связыванию кислорода. По-видимому, молекула кислорода присоединяется «сбоку», как в O<sub>2</sub>Ir(PPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl (см. стр. 457). Имеются доказательства того, что присоединение молекулы кислорода сопровождается разрывом одной связи железа — имидазол. Но если это так, то атом железа должен стать формально четырехвалентным с координационным числом 8 (29.Д.114); молекула кислорода при этом должна располагаться ниже плоскости. Присоединение молекулы кислорода сопровождается резким изменением магнитных свойств системы: гемоглобин имеет магнитный момент 5,4 мв, что соответствует высокоспиновому комплексу, а оксигемоглобин диамагнитен. Причина заключается, по-видимому, в том, что в образующейся системе с координационным числом 8 энергия d-орбиталей значительно понижается.

Гемоглобин способен присоединять также CO, CN<sup>-</sup> и другие лиганды. Маловероятно, чтобы другие молекулы присоединялись к атому железа точно в том же месте, что и O<sub>2</sub>, но тем не менее гемоглобин, присоединивший такой лиганд, теряет способность реагировать с кислородом. Этим объясняется токсичность CO или PF<sub>3</sub>. Гем входит также в состав миоглобина. Другими важными гемопroteинами являются цитохромы, которые отличаются от гемоглобина толь-

ко заместителями в кольцах гема и строением белка. Кроме того, цитохромы выполняют другие функции, так как они быстрее восстанавливают кислород, а не переносят его, как гемоглобин. Помимо гема, известно множество других...

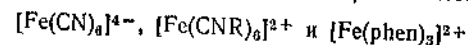
Помимо гема, известно множество других биологически активных комплексов железа, строение которых еще не вполне понятно. Среди важнейших комплексов следует назвать серусодержащие ферридоксины, которые участвуют в окислительно-восстановительном цикле, а также имеют большое значение для биохимического связывания азота и двуокиси углерода.

Электронное строение комплексов железа(II). Основным состоянием конфигурации  $d^6$  является  $^5D$ . Это единственное квинтетное состояние, так как вышешие состояния представляют собой триплеты и синглеты. Следовательно, в слабом октаэдрическом поле лигандов основным состоянием будет  $^5T_{2g}$ , а единственным возбужденным состоянием с такой же спиновой мультиплетностью  $^5E_g$ , также возникшее из  $^5D$ . Не исключено, однако, что в достаточно сильных полях синглетное состояние, образованное одним из возбужденных состояний свободного иона, окажется самым низким по энергии и превратится в основное состояние. Эти особенности диаграммы энергетических уровней (а также некоторые другие особенности, которые будут рассмотрены позднее в связи с еще одним хорошо известным ионом  $d^6$  —  $Co^{III}$ ) можно проследить на рис. 29.Д.1.



Р и с. 29. Д.1. Упрощенная диаграмма энергетических уровней для иона  $d^6$  в октаэдрическом поле.

У железа(II) спаривание электронов происходит только в очень сильном поле лигандов, поэтому практически все комплексы железа(II) являются высокоспиновыми. Исключение составляют следующие низкоспиновые (диамагнитные) комплексы:



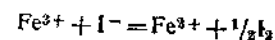
Комплекс  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$  также диамагнитен, в то время как большинство комплексов состава  $\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2$  относится к высокоспиновым. Если  $\text{X}=\text{SCN}$  или  $\text{SeCN}$ , то наблюдается необычная температурная зависимость магнитного момента, который изменяется от  $\sim 5,1 \mu_B$  при комнатной температуре до  $\sim 1,5 \mu_B$  при  $\leq 150^\circ \text{K}$ . Высказывалось мнение, что эти два комплекса являются полимерными изомерами  $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{X}_2$  (стр. 176, ч. 1), а именно  $[(\text{phen})_2\text{FeX}_2\text{Fe}(\text{phen})_2]^{2+} \text{X}_2$ , в которых между двумя ионами железа(II) возникает антиферромагнитное взаимодействие [5], обуславливающее наблюдаемую температурную зависимость магнитного момента. Однако прямых доказательств этого пока нет.

Спектры высокоспиновых комплексов свидетельствуют только о переходе  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ , который в гексако-ионе наблюдается при  $\sim 1000$  нм. Заметен также «хвост» поглощения в красной области, обуславливающий характерную очень светлую тобуловато-зеленую окраску иона  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . В действительности эта полоса поглощения представляет собой дублет. Как упоминалось выше (стр. 75), этот факт может быть обусловлен эффектом Яна — Теллера в состоянии  ${}^5E_g$ , но возможно и другое объяснение.

У тетраэдрических комплексов  $\text{Fe}^{II}$  основным состоянием должно быть  ${}^5E$ . В этом случае можно ожидать появления одной полосы поглощения (переход  ${}^5E \rightarrow {}^5T_{2g}$ ) и лишь небольшого орбитального вклада (второго порядка по величине) в магнитный момент. В хорошем соответствии с этими предсказаниями теории находятся приведенные в литературе магнитные моменты тетраэдрических комплексов ( $5,0\text{--}5,2 \mu_B$ ) и спектры поглощения, состоящие из одной полосы при  $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ .

29.Д.4. Химия железа(III),  $d^5$

**Галогениды.** Описаны фторид, хлорид и бромид  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ; иодид не удалось выделить в чистом виде, хотя некоторое количество его образуется при реакции иодида железа(II) с иодом. Но железо(III) является очень сильным окислителем, который не может сосуществовать с таким восстановителем, как  $\text{I}^-$ . В водном растворе  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{I}^-$  реагируют количественно

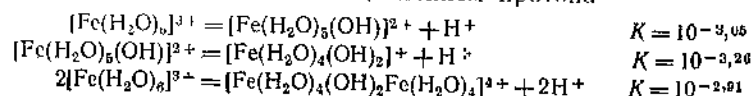




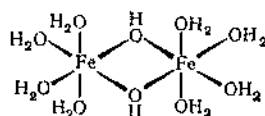
Три устойчивых галогенида железа(III) можно получить непосредственным взаимодействием галогенов с металлом. Хлорид и бромид весьма близки по своим свойствам; оба соединения имеют красно-коричневый цвет, сильно гигроскопичны и летучи. При нагревании в вакууме эти галогениды разлагаются с выделением молекулы галогена и с образованием галогенидов железа(II). В газообразном состоянии до 700° хлорид железа(III) имеет структуру димера [6], подобно галогениду алюминия, выше 700° преобладающей становится мономерная форма. Однако в твердом состоянии хлорид железа(III) не сохраняет димерной структуры. Решетка кристаллического хлорида железа напоминает слоистую структуру  $\text{CrCl}_3$  (стр. 234), причем атом железа образует семь ковалентных связей. Обычно хлорид железа(III) получают в виде гексагидрата  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , он выделяется в виде желтых комков при выпаривании водных растворов на водяной бане. Фторид получают из водных растворов либо с  $4\frac{1}{2}$ , либо с 3 молекулами воды; оба соединения окрашены в розовый цвет. Безводный фторид имеет зеленый цвет.

**Другие соли.** Железо(III) образует соли с большинством анионов, за исключением анионов, несовместимых с  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие их восстановительных свойств. Нитрат, перхлорат и сульфат получают из водных растворов в виде бледно-розовых (почти белых) кристаллогидратов состава  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9$  (или 6)  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Известны также и другие гидраты.

**Химия водных растворов.** Одной из характерных особенностей иона железа(III) в водном растворе является его способность к гидролизу, а также к образованию различных комплексов. Было установлено, что начальные стадии гидролиза описываются следующими уравнениями, причем первое из них соответствует диссоциации гексаquo-иона с отщеплением протона



В последнее уравнение входит двухъядерный комплекс (структура 29 Д.V), существование которого довольно правдоподобно, но отнюдь не доказано.



29 Д.V

Из значений констант приведенных выше обратимых реакций видно, что даже в сильноокислых растворах при pH 2—3 степень гид-

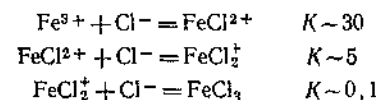
ролиза довольно велика и получить раствор, содержащий  $\text{Fe}^{3+}$  главным образом (на ~99%) в виде гексаquo-иона светло-пурпурного цвета, можно лишь при значениях pH, приблизительно равных нулю. По мере увеличения pH выше 2—3 образуются еще более конденсированные соединения, чем двухъядерные, система очень медленно приближается к равновесию и вскоре образуются гели. В конце концов, как и при добавлении разбавленного водного раствора аммиака к раствору  $\text{Fe}^{3+}$ , в осадок выпадает гидратированная окись железа(III) в виде красно-коричневой студенистой массы.

До сих пор отсутствуют доказательства существования гидроокиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Формулу красно-коричневого осадка, обычно называемого гидроокисью железа, правильнее записывать в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . По крайней мере часть такого рода осадков, по-видимому, представляет собой  $\text{FeO}(\text{OH})$ , известную в двух кристаллических формах (стр. 263).

Различные соединения, содержащие  $\text{OH}^-$ -группу, например  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , окрашены в желтый цвет, так как расположенные в УФ-области полосы переноса заряда имеют «хвосты», которые попадают в видимую область. Водные растворы солей железа(III) даже в присутствии ионов, не образующих комплексов, также имеют желтую окраску, исчезающую лишь в сильноокислой среде.

Гидратированная окись железа(III) легко растворяется в кислотах и до некоторой степени в сильных основаниях. При кипячении концентрированных растворов гидроокиси стронция или бария с перхлоратом железа(III) образуются гексагидроксоферраты(III) состава  $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$  в виде белых кристаллических порошков. При взаимодействии с гидроокисями щелочных металлов получают соединения состава  $\text{MFeO}_2$ . Их можно получить также сплавлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с гидроокисями щелочных металлов или карбонатами, взятыми в стехиометрическом соотношении. В умеренно щелочных растворах всегда в небольшом количестве присутствует ион, состав которого, по-видимому, отвечает формуле  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Легкость, с которой гексаquo-ион теряет протон, образуя соединения с одной и двумя гидроксильными группами, характерна и для образования галогенидных комплексов, окрашенных в желтый цвет.

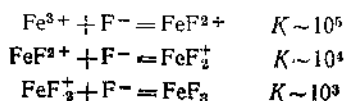


Состав более концентрированных водных растворов  $\text{FeCl}_3$ , по-видимому, довольно сложен. Растворы, разбавленные по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и концентрированные по  $\text{HCl}$ , содержат главным образом ионы  $\text{FeCl}_4^-$ , но при более высоких концентрациях  $\text{Fe}^{3+}$  или соответственно при меньших концентрациях протонов образуются



октаэдрические комплексы типа  $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  и полимеры неизвестного состава [7].

Наиболее изученная реакция  $\text{Fe}^{III}$  в водном растворе — это реакция с тиоцианат-ионом, в результате которой образуются один или несколько тиоцианатных комплексов, окрашенных в интенсивный красный цвет; эту реакцию используют для обнаружения и количественного определения ионов  $\text{Fe}^{III}$  даже при очень низких его концентрациях. Красный цвет исчезает в присутствии иона  $\text{F}^-$ . Соли  $\text{FeF}_6^{3-}$  можно получить сухим способом; в водном растворе, по-видимому, устанавливается равновесие



Как уже отмечалось, железо(III) в водном растворе довольно легко восстанавливается многими восстановителями, например  $\text{I}^-$ . Железо(III) также окисляет ион сульфида, поэтому сульфид трехвалентного железа нельзя осадить из водного раствора. При добавлении  $\text{H}_2\text{S}$  или сульфида к раствору  $\text{Fe}^{III}$  образуется осадок, состоящий из сульфида железа(II), и коллоидная сера.

Следует отметить, что карбонат трехвалентного железа также не удается осадить каким-либо известным способом. При добавлении к раствору железа(III) карбоната или бикарбоната выпадает в осадок гидратированная окись железа.

**Комплексы железа (III).** Железо(III) образует множество комплексов; большинство из них имеет октаэдрическое строение. Октаэдр можно считать типичным полиэдром для комплексов железа(III). Кроме того, известно несколько тетраэдрических комплексов, важнейшим из которых является анион  $\text{FeCl}_4^-$ .

Гексакво-ион существует в сильноокислых растворах солей трехвалентного железа, а также, по-видимому, в некоторых кристаллогидратах. Так, установлено, что этот ион входит в состав некоторых железных квасцов общей формулы  $\text{M}^I\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Железо(III) обладает низким сродством к лигандам, содержащим амино-группу. В водных растворах простые амминные комплексы неизвестны, а при добавлении водного аммиака из растворов солей железа(III) выпадает в осадок лишь гидратированная окись железа. Хелатные амины, например ЭДТК образуют несколько комплексов, к которым относится 7-координационный ион  $[\text{Fe}(\text{ЭДТК})\text{H}_2\text{O}]^-$  [8]. Кроме того, образуются исключительно устойчивые комплексы с такими аминами, как 2,2'-дипиридил и 1,10-фенантролин, которые создают достаточно сильное поле для спаривания электронов. Эти комплексы удается выделить в виде кристаллов с анионами большого радиуса, например перхлоратом.

Железо(III) обладает наибольшим сродством к таким лигандам, которые образуют координационную связь через кислород. Особенно это относится к монофосфатным ионам  $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ , полифосфатным ионам и полиолам, таким, как глицерин, сахара и т. д. С оксалатом железо(III) образует триоксалатный комплекс  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , а с  $\beta$ -дикетонами — нейтральные комплексы  $[\text{Fe}(\text{dike})_3]$ . Образование таких комплексов вызывает появление интенсивной окраски растворов солей железа(III) при добавлении  $\beta$ -дикетонных. Эту реакцию применяют в качестве простой и надежной пробы на дикетоны.

Интересные комплексы образуются с ионами галогенов и псевдогалогенов. Выше говорилось об образовании ионов  $\text{FeX}_2^{2+}$  и  $\text{FeX}_3^+$  в водном растворе. Известно много примеров комплексов, относительно которых долгое время было принято считать, что они содержат ионы  $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$  и  $\text{Fe}_2\text{Br}_9^{3-}$ . В настоящее время доказано, что в них имеются только ионы  $\text{FeX}_4^-$ , хотя можно указать соединение, а именно  $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$ , которое действительно содержит ион  $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$ , изоструктурный иону  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  [9]. Удалось выделить гексахлоро- и гексатиоцианатоферраты(III). Однако наиболее распространенными, по-видимому, являются галогенидные комплексы с пятью атомами галогена, например  $[\text{FeF}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . С цианид-ионом известны только комплексный гексацианоферрат(III)-ион, чаще называемый феррицианидом, и несколько комплексов с пятью циано-группами  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]$  ( $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  и т. д.). Все эти комплексы являются низкоспиновыми с одним неспаренным электроном.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  чрезвычайно ядовит в отличие от  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Это является следствием чисто кинетического эффекта, поскольку первый ион быстро диссоциирует или вступает в реакцию, а второй реагирует очень медленно. Известна свободная кислота  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и многие ее соли, из которых наиболее распространенной является калиевая соль.

Давно известно, что при сливании растворов  $\text{Fe}^{III}$  и гексацианоферрата(II) образуется голубой осадок, называемый *берлинской лазурью*. При сливании растворов  $\text{Fe}^{II}$  и гексацианоферрата(III) также образуется голубой осадок, который называется *турбуллизированной синью*. Весьма вероятно, что эти вещества полностью идентичны и имеют формулу  $\text{M}^I\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , где  $\text{M}^I=\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ , но не  $\text{Li}$  и не  $\text{Cs}$ . Структура этих солей напоминает структуру коричневого феррицианида железа(III)  $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , белой нерастворимой калиевой соли ферроцианида железа(II)  $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , а также многих других аналогичных соединений, например  $\text{KCu}^{II}\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{Cu}_2^{II}\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Во всех перечисленных случаях основными структурными особенностями, по-видимому, можно считать кубическую решетку из ионов железа, между которыми на ребрах куба располагаются группы  $\text{CN}^-$ . Из таких структурных единиц, содержащих в некоторых кубах дополнительные молекулы воды, построен комплекс

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ . Для  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  характерно наличие кубов, половина которых имеет в центре ион  $\text{M}^{\text{I}}$ , а в решетке  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  в каждом кубе содержится ион  $\text{M}^{\text{I}}$ . Другие соединения, например соли  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , по-видимому, имеют аналогичное строение. Было высказано предположение, что в берлинской лазури ионы  $\text{Fe}^{\text{II}}$  окружены атомами углерода, а ионы  $\text{Fe}^{\text{III}}$  атомами азота и что спектр поглощения у этого соединения обусловлен главным образом полосами переноса заряда [10].

Железо(III), подобно  $\text{Cr}(\text{III})$ , образует основные ацетаты, которые содержат катион  $[\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_6\text{O}]^+$ , построенный так же, как аналогичный катион  $\text{Cr}^{\text{III}}$  (см. стр. 236).

**Электронное строение комплексов железа(III).** Железо(III) изоэлектронно марганцу(II), рассмотренному на стр. 253. Хотя диаграммы энергетических уровней  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и идентичны [за исключением точных значений энергии состояний свободных ионов и несколько повышенных значений  $\Delta$  в случае иона железа(III)], все же о деталях спектра  $\text{Fe}^{\text{III}}$  известно значительно меньше, чем о спектре  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Причиной этого является очень сильно выраженное стремление иона  $\text{Fe}^{3+}$  давать полосы переноса заряда в близкой ультрафиолетовой области, имеющие достаточно сильные «крылья» в области более низких энергий, т. е. в видимой области, которые почти полностью (а во многих случаях практически полностью) затемняют довольно слабые полосы, возникающие в результате запрещенных по спину  $d-d$ -переходов. Тем не менее, насколько удастся установить, особенности спектра ионов железа(III) в октаэдрическом поле находятся в согласии с предсказаниями теории.

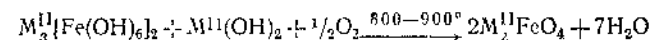
Железо(III) подобно марганцу(II), как правило, образует высокоспиновые комплексы, за исключением соединений с лигандами сильного поля, например  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{3+}$  и  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ . У высокоспиновых комплексов магнитные моменты почти всегда близки к чисто спиновому значению  $5,9 \mu_B$ , так как основное состояние (возникшее из состояния  $^6S$  свободного иона) не имеет орбитального углового момента и, кроме того, по-видимому, отсутствует какой-либо механизм, обеспечивающий участие угловых моментов возбужденных состояний. Для низкоспиновых комплексов с конфигурацией  $t_{2g}^5$  обычно характерен значительный вклад орбитальной составляющей в магнитный момент при температурах, близких к комнатной, и в результате магнитные моменты составляют  $\sim 2,3 \mu_B$ . Магнитные моменты низкоспиновых комплексов существенно зависят от температуры и при температуре жидкого азота ( $77^\circ \text{K}$ ) понижаются до  $\sim 1,9 \mu_B$ .

Показано, что в некоторых трисдентиокарбаматных комплексах состава  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  сила поля лигандов имеет такую величину, что состояния  $^6A$  и  $^2T_1$  становятся устойчивыми примерно в оди-

наковой степени. Результатом этого является усложненная температурная зависимость магнитной восприимчивости и электронных спектров [11].

#### 29.Д.5. Комплексы железа(IV), $d^4$ , и железа(VI), $d^2$

**Железо(IV).** Хорошо известными соединениями железа в данном состоянии окисления являются  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ . Оба соединения получают окислением гексагидроксоферратов(III) молекулярным кислородом при повышенной температуре

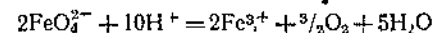


Рентгеноструктурный анализ показал, что в этих соединениях отсутствуют отдельные ионы железа(IV), а сами соединения представляют собой смешанные окислы металлов.  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$  имеет шпинельную структуру (стр. 69, ч. 1).

Единственным примером соединений, содержащих изолированные катионы  $\text{Fe}(\text{IV})$ , являются соли комплексного иона  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{dars})_2\text{X}_2]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), которые получают окислением соответствующего иона  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dars})_2\text{X}]^{2+}$  при помощи 15 М азотной кислоты [12]. Эти соли имеют магнитные моменты, соответствующие двум неспаренным электронам, что согласуется со спин-спаренной  $d^2$ -октаэдрической конфигурацией, отличающейся сильным тетрагональным искажением. Этого можно было ожидать, поскольку *транс*-положения заняты атомами галогенов.

**Железо(VI).** Феррат(VI)-ион  $\text{FeO}_4^{2-}$  можно получать окислением суспензии  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в концентрированной щелочи хлором, а также анодным окислением металлического железа концентрированной щелочью. Имеются сведения, что при сплавлении железных опилок с нитратом калия расплав самопроизвольно раскаляется добела; растворение его в воде после охлаждения приводит к образованию фиолетового раствора  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Пурпурно-красный ион феррата(VI) легче всего осаждается ионом бария. Известны также хорошо растворимые соли натрия и калия.

Феррат(VI)-ион сравнительно устойчив в щелочном растворе, но в нейтральной или кислой среде разлагается по уравнению



Это очень сильный окислитель, даже более сильный, чем перманганат. Так, феррат-ион окисляет аммиак до азота,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до хромата и арсенит до арсената.

Феррат(VI)-ион  $\text{FeO}_4^{2-}$  существует в виде отдельного иона тетраэдрического строения; показано, что его калиевая соль изоморфна

сульфату и хромату калия. Как и предполагалось, она содержит два неспаренных электрона и имеет магнитный момент, равный 3,06  $\mu_B$  при комнатной температуре.

## 29. Е. КОБАЛЬТ

Характерная для ряда Ti, V, Cr, Mn, Fe тенденция к пониженной устойчивости высших состояний окисления и к повышенной устойчивости состояния окисления II по сравнению с состоянием III справедлива и для кобальта. Действительно, для кобальта вообще не известна степень окисления выше IV. Состояние окисления III обладает большей устойчивостью по сравнению с состоянием II в случае гидроокисей, фторидов и главным образом многочисленных комплексных соединений. Известны также довольно интересные комплексы  $Co^I$ ; это состояние окисления свойственно кобальту в гораздо большей степени, чем другим элементам первого ряда переходных элементов, за исключением меди.

Состояния окисления и стереохимия соединений кобальта суммированы в табл. 29 Е.1.

Таблица 29 Е.1  
Состояния окисления и стереохимия соединений кобальта

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$Co^{-I}$	1	Тетраэдр	$Co(CO)_4^-$ , $Co(CO)_3NO$
$Co^0$	4	Тетраэдр (?)	$K_4[Co(CN)_4]$
$Co^I$ , $d^9$	4	»	$[Co(CN)_3CO]^{2-}$ , $Co\{C_2H_4(PPh_3)_2\}_2$
	5	Тригональная бипирамида Тетрагональная пирамида	$[Co(NCR)_6]^+$ , $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^+$ $(R_2CS_2)_2CoNO$
$Co^{II}$ , $d^7$	6	Октаэдр	$[Co(dipy)_3]^+$
	4 <sup>a</sup>	Тетраэдр	$[CoCl_4]^{2-}$ , $CoBr_2(PR_3)_2$ , $Co^{II}$ в $Co_3O_4$
	4	Квадрат	$[Co(CH_3SCH_2CH_2SCH_3)_2](ClO_4)_2$
	5	Тригональная бипирамида	$[Co(en)_2](AgI)_2$ $[Co(N\text{-метилсалицилальдимин})_2]_2$
$Co^{III}$ , $d^6$	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	$CoCl_2$ , $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , $[Co(dars)_3]^{2+}$
	4	Тетраэдр	В 12-гетерополивольфраматах
	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	$[Co(en)_2Cl_2]^+$ , $[Co(CN)_6]^{3-}$ , $ZnCo_2O_4$ , $[CoF_6]^{3-}$
$Co^{IV}$ , $d^5$	6	»	$[CoF_6]^{2-}$

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния.

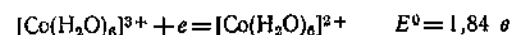
## 29.Е.1. Элемент

Кобальт всегда встречается в природе вместе с никелем и обычно также вместе с мышьяком. Важнейшими минералами кобальта являются *смайлит*  $CoAs_2$  и *кобальтит*  $CoAsS$ , но главным промышленным источником кобальта остаются отходы плавления мышьяковистых руд никеля, меди и свинца. Проблема выделения чистого металла достаточно сложна, но здесь она описана не будет.

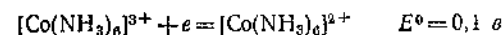
Кобальт — это твердый, белый, с голубоватым отливом металл, т. пл. 1490°, т. кип. 3100°. Он медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах (потенциал пары  $Co^{2+}/Co$  составляет  $-0,277$  в), но обладает сравнительно низкой реакционной способностью. Кобальт не соединяется непосредственно с водородом и азотом, и, по-видимому, гидрид и нитрид кобальта вообще не существуют. При нагревании металл вступает в реакции с углеродом, фосфором и серой. Он также взаимодействует с атмосферным кислородом, а при повышенной температуре с водяным паром, образуя  $CoO$ .

## 29.Е.2. Простые соли и соединения кобальта(II), $d^7$ , и кобальта(III), $d^6$

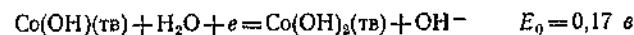
В химии водных растворов кобальта можно выделить два наиболее важных состояния окисления II и III. В водных растворах, не содержащих ионов-комплексобразователей, окисление до  $Co^{III}$  весьма затруднено



С другой стороны, в присутствии комплексобразователей, например  $NH_3$ , который образует с  $Co^{III}$  прочные комплексы, устойчивость трехвалентного кобальта значительно возрастает



Трехвалентный кобальт значительно более устойчив в щелочной среде по сравнению с кислой



Следует отметить, что окислительный потенциал кобальта(III) в кислом растворе, не содержащем анионов, способных к комплексообразованию, настолько высок, что  $Co^{III}$  легко и быстро окисляет воду. Поэтому водные растворы незакомплексованного  $Co^{III}$  не представляют особого интереса. Указанная относительная неустойчивость незакомплексованного  $Co^{III}$  проявляется в том, что можно

буквально пересчитать известные простые соли и бинарные соединения трехвалентного кобальта, в то время как аналогичных соединений  $\text{Co}^{\text{II}}$  известно очень много.

Оксид кобальта(II) (вещество оливково-зеленого цвета) легко можно получить взаимодействием металла с кислородом при высокой температуре, а также пиролизом карбоната или нитрата и многими другими способами. Оксид кобальта(II) имеет структуру каменной соли и при обычной температуре антиферромагнитна. Сжигание оксидов кобальта(II) при 400—500° в атмосфере кислорода приводит к образованию оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Он представляет собой простую шпинель, в которой ионы  $\text{Co}^{\text{II}}$  занимают тетраэдрические пустоты, а диамагнитные ионы  $\text{Co}^{\text{III}}$  — октаэдрические. Существование чистого оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$  до сих пор не доказано.

Известно всего несколько простых солей  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Безводный фторид получают фторированием металла или  $\text{CoCl}_2$  при 300—400°. Это коричневый порошок, который мгновенно восстанавливается водой. Природа гидрата  $\text{CoF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  не установлена. Он выделяется в виде зеленого порошка при электролизе  $\text{Co}^{\text{II}}$  в 40%-ном растворе  $\text{HF}$ . Голубой сульфат  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  устойчив только в сухом состоянии и разлагается водой; он выпадает в осадок при окислении  $\text{Co}^{\text{II}}$  в 8н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  либо электролитическим путем, либо при помощи озона или фтора.  $\text{Co}^{\text{III}}$  входит также в состав квасцов  $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ), которые окрашены в темно-голубой цвет и восстанавливаются водой. По-видимому, в состав сульфата и квасцов входят одни и те же ионы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Замечательно, что квасцы диамагнитны. Ацетат кобальта(III) выпадает в осадок из раствора ацетата двухвалентного кобальта в ледяной уксусной кислоте при электролитическом окислении. Состав ацетата кобальта(III) не известен, но, по-видимому, это сравнительно устойчивый комплекс, так как он растворяется в воде и при этом лишь очень медленно разлагается. Известно также несколько форм черной гидроокиси  $\text{CoO}(\text{OH})$ , которую можно получить мягким окислением гидроокиси кобальта(II).

Кобальт(II) образует обширную серию простых и гидратированных солей. Исходное основание — гидроокись кобальта(II) — можно осадить действием сильных оснований в виде голубого или розового в зависимости от условий соединения, но только розовая форма устойчива. Растворимость ее мала ( $\text{PP} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ ), но вследствие амфотерности гидроокись растворяется в концентрированных щелочах с образованием темно-голубого раствора, содержащего ионы  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ , из которого можно осадить  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4$  и  $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{OH})_6$ . Добавление сульфидных ионов или  $\text{H}_2\text{S}$  к растворам  $\text{Co}^{2+}$  приводит к образованию черного сульфида, которому приписывают формулу  $\text{CoS}$  и  $\text{PP} \sim 10^{-22}$ . После непродолжительного стояния, однако, растворимость этого соединения в кислоте понижает-

ся, вероятно вследствие образования в результате окисления еще менее растворимого соединения  $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ .

Известны все четыре безводных галогенида  $\text{Co}(\text{II})$ . Их можно получить непосредственным взаимодействием элементов при повышенной температуре, а также дегидратированием гидратов галогенидов. Все безводные галогениды построены так, что ион  $\text{Co}^{\text{II}}$  находится в октаэдрическом окружении.

Описаны гидратированные соли кобальта(II) со всеми обычными анионами. Они легко образуются при взаимодействии  $\text{Co}(\text{OH})_2$  с соответствующей кислотой или в результате реакций замещения. Насколько известно, все гидраты солей окрашены в красный или розовый цвет и содержат октаэдрический ион  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Во многих из них содержатся ионы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

### 29.Е.3. Комплексы кобальта(II), $d^7$

Двухвалентный кобальт образует множество соединений с самой разнообразной стереохимией. Наиболее распространены октаэдрические и тетраэдрические комплексы, но можно привести ряд примеров квадратных комплексов — также комплексов с координационным числом пять [1—2]. Из всех переходных металлов  $\text{Co}^{\text{II}}$  образует наибольшее число тетраэдрических комплексов. Это объясняется тем, что для иона  $d^7$  энергия стабилизации в поле лигандов с тетраэдрической конфигурацией лишь немного меньше, чем в случае октаэдрической конфигурации. Для ионов с другим заполнением  $d$ -оболочки  $d^n$  ( $1 \leq n \leq 9$ ) указанное соотношение не всегда выполняется [3а]. Следует обратить особое внимание на то, что приведенное соотношение имеет смысл лишь при *сравнении* поведения двух или нескольких ионов металлов, но оно неприменимо для суждения об абсолютной устойчивости различных конфигураций данного иона (см стр. 81).  $\text{Co}^{2+}$  представляет собой единственный пример распространенного иона с конфигурацией  $d^7$ .

Ввиду небольшого различия в устойчивости октаэдрических и тетраэдрических комплексов  $\text{Co}^{\text{II}}$  известно несколько случаев равновесия между обоими типами соединений с одинаковыми лигандами [3б]. Выше уже говорилось о равновесии между  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (стр. 179, ч. I). Известен также факт существования тетраэдрического иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ , хотя во всех других случаях образуется ион гексамминкобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

Тетраэдрические комплексы  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  обычно образуются с монодентатными анионными лигандами типа  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ , и  $\text{OH}^-$ . В случае комбинирования двух анионных лигандов и двух нейтральных молекул L образуются тетраэдрические комплексы

состава  $\text{CoL}_2\text{X}_2$ . В некоторых случаях образуются тетраэдрические комплексы и с бидентатными моноанионами, например с *n*-алкилсалицилальдиминатным и с объемным  $\beta$ -дикетонатным анионами. Менее разветвленные лиганды этого типа чаще образуют ассоциаты с более высокой координацией. Так, в случае бис(*N*-метилсалицилальдиминато)кобальта(II) образуется димер [26], в котором атомы Co имеют координационное число пять (рис. 29.Е.1), а соедине-

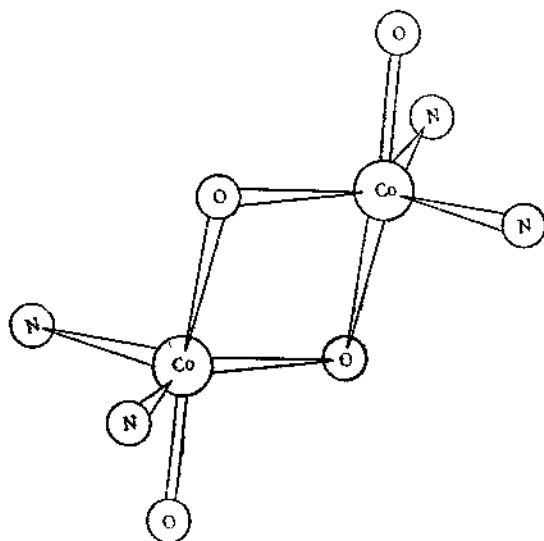


Рис. 29.Е.1 Структура димера бис(*N*-метилсалицилальдиминато)кобальта(II). Каждый атом  $\text{Co}^{\text{II}}$  окружен атомами лигандов, расположенными в виде искаженной тригональной бипирамиды. Комплексы  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Zn}^{\text{II}}$  имеют аналогичное строение.

ние  $\text{Co}(\text{acac})_2$  представляет собой тетрамер [4], в котором атомы Co имеют координационное число шесть, как показано на рис. 29.Е.2.

Плоские комплексы образуются с несколькими бидентатными моноанионами типа диметилглиоксимата, аминоксалата, *o*-аминофенолята, а также с лигандами, содержащими два атома серы (см. разд. 27.9). Некоторые нейтральные бидентатные лиганды также образуют плоские комплексы; однако можно предположить (а в некоторых случаях это известно), что в координации могут принимать участие также и сопутствующие анионы; поэтому указанные соединения можно рассматривать как сильно искаженные октаэдрические комплексы. Примерами служат  $[\text{Co}(\text{en})_2](\text{AgI}_2)_2$  [5] и  $[\text{Co}(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$  [6]. Описаны также плоские комплек-

сы, образованные тетрадентатными лигандами — ионом биссалицилальдегидэтилендииминатом и порфирином.

По-видимому, некоторые кобальтоорганические соединения состава  $\text{CoR}_2\text{L}_2$ , где R является группой большого объема, также имеют плоское строение. При помощи рентгеновского кристаллографического анализа аналогичная структура установлена для  $\text{Co}(\text{мезитил})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$  [7].

Существенной особенностью химии  $\text{Co}^{\text{II}}$  является его способность к легкому окислению молекулярным кислородом в присутствии

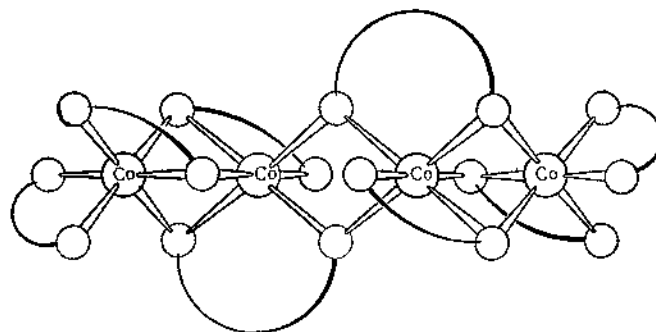


Рис. 29.Е.2 Схематическое изображение структуры тетрамера бис(метилacetato)кобальта(II)

○ атомы кислорода, изогнутые линии — хелатные кольца

разнообразных комплексообразователей, лучше всего азотсодержащих доноров. Иногда окисление приводит к образованию комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$ , особенно в присутствии активированного угля в качестве катализатора и в результате неустойчивого характера промежуточных соединений; но, как правило, при действии кислорода сначала образуются двухъядерные пероксо-соединения  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Вероятно, первая стадия реакции заключается в координации молекулы  $\text{O}_2$  (см. стр. 207, ч. 2) с образованием промежуточного соединения  $\text{Co}^{\text{IV}}$ , которое реагирует с избытком ионов  $\text{Co}^{\text{II}}$  и превращается в двухъядерный комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Так, окисление раствора  $\text{CoCl}_2$  на воздухе в присутствии аммиака приводит к образованию коричневого диамагнитного комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ , а в присутствии цианидных ионов — к  $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ . Эти комплексы вполне устойчивы в сухом виде, но обычно очень легко разлагаются водой и кислотами. По-видимому, разумнее предположить, что они состоят из низкоспиновых группировок пентаминокобальта(III), соединенных перекисными ионами  $\text{O}_2^{2-}$  (см. дальнейшее обсуждение).

Перекисные комплексы  $\text{Co}^{\text{III}}$  иногда могут окисляться, отдавая один электрон; так, указанный пентамин образует при этом

ион  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , окрашенный в зеленый цвет. Раньше считали, что этот ион содержит ионы  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Co}^{\text{IV}}$ , однако спектр ЭПР и рентгеноструктурный анализ (рис. 29.Е.3) показали, что два атома кобальта полностью эквивалентны, а единственный неспаренный электрон распределяется между ними поровну. Поэтому состояние окисления кобальта нельзя определить каким-либо целым числом. Подобное же распределение неспаренного электрона встречается и в других многоядерных комплексах, обладающих симметричным строением. По видимому, правильнее считать, что

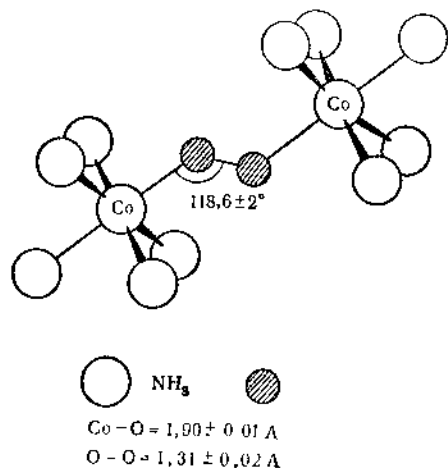


Рис. 29.Е.3. Структура иона  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  в молекуле  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4(\text{HSO}_4)_3$  (рис. взят из работы [8])

окисленные соединения по-прежнему содержат ионы  $\text{Co}^{\text{III}}$ , но мостиком служит ион  $\text{O}_2^-$ . Так, в ионе  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , показанном на рис. 29.Е.3, расстояние  $\text{O}-\text{O}$  равно 1,31 Å, что гораздо ближе к величине этого расстояния в  $\text{O}_2^{2-}$ -ионе (1,28 Å), чем в перекисном ( $\sim 1,48$  Å) [8].

Комплексы  $\text{Co}(\text{II})$  с хелатными лигандами, например биссалицилальдегидэтилендиаминном, глицилглицином и гистидином, могут выполнять роль обратимых переносчиков кислорода как в твердом состоянии, так и в растворе; продукты присоединения кислорода, по-видимому, правильнее считать соединениями  $\text{Co}^{\text{IV}}$  [9].

Наконец, заслуживают упоминания комплексы  $\text{Co}(\text{II})$  с цианидным ионом. При добавлении KCN к растворам  $\text{Co}^{\text{II}}$  образуется темно-зеленый раствор, из которого можно осадить спиртом соль пурпурного цвета. Считают, что эта соль отвечает составу  $\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]$  и в ней имеется связь  $\text{Co}-\text{Co}$ . Без сомнения, зеленый раствор содер-

жит ион  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$  с координационным числом пять, который, вероятно, находится в равновесии с небольшим количеством  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Раствор поглощает молекулярный водород, образуя желтый гидрид-ион  $[\text{HCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{3-}$ . При стоянии в растворе, по-видимому, происходят дальнейшие сложные превращения зеленого и желтого ионов.

Описанные выше растворы интересны прежде всего тем, что они являются очень эффективными катализаторами гомогенного гидрирования сопряженных олефинов и не катализируют гидрирование несопряженных олефинов. Относительно этой реакции известно, что в качестве промежуточных соединений образуются аллильные производные [10a] (см. стр. 186). В присутствии данного катализатора может протекать восстановление и других соединений, например нитробензола и альдегидов. Цианидные комплексы вступают также в реакции присоединения с такими молекулами, как  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SnCl}_2$ , образуя, например, соединения состава  $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{SnCl}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ .

#### 29.Е.4. Электронное строение, спектры и магнитные свойства комплексов кобальта(II)

**Октаэдрическая координация.** Ион  $\text{Co}^{\text{II}}$  с электронной конфигурацией  $d^7$  в октаэдрическом поле лигандов может иметь в качестве основного состояния либо  $t_{2g}^5 e_g^2$ , (в слабых полях), либо  $t_{2g}^6 e_g^1$  (в сильных полях). На рис. 29.Е.4 приведена часть диаграммы энергетических уровней иона  $\text{Co}^{\text{II}}$  в октаэдрическом поле. Из диаграммы видно, что при достаточно большом значении  $\Delta$  основным состоянием может стать  ${}^2E$ , возникающее из термина  ${}^2G$  свободного иона. Однако необходимая для этого сила поля лигандов весьма значительна ( $\Delta_o \geq 15\,000 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому можно ожидать образования низкоспиновых октаэдрических комплексов  $\text{Co}^{\text{II}}$  только в случае таких лигандов, которые расположены в самом начале спектрохимического ряда. Более того, поскольку конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^1$  должна приводить к сильному искажению вследствие эффекта Яна — Теллера (см. стр. 75), истинные октаэдрические комплексы могут вообще не образоваться. В действительности положение еще сложнее и плохо поддается теоретической интерпретации. Описано несколько комплексов с координационным числом, по-видимому равным шести, и содержащих один неспаренный электрон, например  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{diars})_3]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{triars})_2]^{2+}$ , но их строение подробно не исследовано. В некоторых других случаях, например в комплексах с группами  $\text{CN}^-$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$ , установлено, что простые «октаэдрические» комплексы действительно не образуются. Известны два комплекса с  $\text{CH}_3\text{CN}$ , эмпирическая формула которых  $\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5(\text{ClO}_4)_2$ . Один

из них желтого цвета и диамагнитен; показано [11], что это соединение содержит димерный катион  $[(\text{CH}_3\text{NC})_6\text{Co}-\text{Co}(\text{CNCH}_3)_6]^{4+}$ , изоструктурный (и изоэлектронный)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (стр. 120). В растворе желтое вещество переходит в другую форму, окрашенную в голубой цвет и содержащую один неспаренный электрон. Второе соединение, кроме того, весьма неустойчиво в твердом состоянии, что осложняет структурное исследование, но, по-видимому, это комплекс с координационным числом пять, напоминающий цианидные комплексы  $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ , которые были рассмотрены выше.

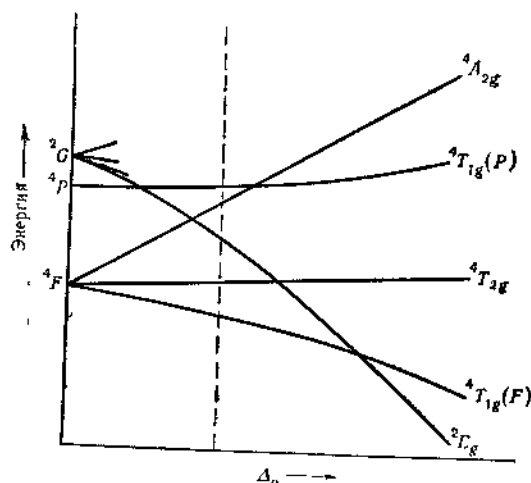


Рис. 29.Е.4. Часть диаграммы энергетических уровней для иона  $d^7$  (например,  $\text{Co}^{II}$ ) в октаэдрическом поле. Наряду с состоянием  $²E_g(G)$ , которое становится основным в достаточно сильных полях, показаны все кватерные состояния. — значение  $\Delta_0$  для  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Магнитные моменты высокоспиновых октаэдрических комплексов колеблются в пределах 4,7—5,2  $\mu_B$ , что свидетельствует о довольно большом вкладе орбитальной составляющей, поскольку чисто спиновое значение магнитного момента в случае трех неспаренных электронов равно 3,89  $\mu_B$ . Большой вклад орбитальной составляющей появляется в результате трехкратного вырождения основного состояния  $⁴T_{1g}$ . Подробное объяснение может дать уточненная теория поля лигандов.

Из диаграммы рис. 29.Е.4 видно, что ион  $\text{Co}^{II}$  в октаэдрическом поле должен иметь три разрешенных по спину  $d-d$ -перехода из основного состояния  $⁴T_1(F)$  в состояния  $⁴T_{2g}$ ,  $⁴A_{2g}$  и  $⁴T_{1g}(P)$ . Спектр поглощения иона гексаквокобальта(II) в видимой части спектра

приведен на рис. 29.Е.5 (кривая А). Отметим, что поглощение довольно слабое и смещено в сторону фиолетовой части спектра, что обуславливает бледно-розовую окраску иона.

Наблюдаемая полоса поглощения обусловлена переходом  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴T_{1g}(P)$ , причем высокочастотное плечо этой полосы является результатом спин-орбитального взаимодействия в состоянии  $⁴T_{1g}(P)$ . Переход  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴T_{2g}$  наблюдается при  $8350 \text{ см}^{-1}$  (1200 нм, не показан на рис. 29.Е.5). При помощи указанных соотношений и

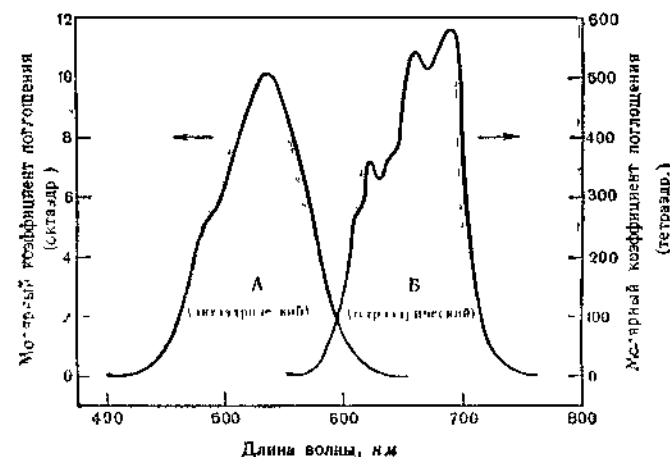


Рис. 29.Е.5. Спектры  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (кривая А) и  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (кривая В) в видимой области. Шкала молярного поглощения слева относится к кривой А, а справа — к кривой В.

приближенных алгебраических выражений для энергии кватерных уровней нетрудно установить, что переход  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴A_{2g}$  должен соответствовать значению энергии, лишь немного сниженному по сравнению с энергией перехода  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴T_{1g}(P)$  (~560 нм). Но поскольку состояние  $⁴A_{2g}$  возникает из конфигурации  $t_{2g}^5 e_g^2$ , а состояние  $⁴T_{1g}(F)$  главным образом из  $t_{2g}^3 e_g^2$ , то переход  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴A_{2g}$  является по существу двухэлектронным переносом, и по этой причине полоса должна быть менее интенсивной (примерно на два порядка), чем полосы других переходов. Указанные два обстоятельства для перехода  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴A_{2g}$ : малая интенсивность и близость к полосе  $⁴T_{1g}(F) \rightarrow ⁴T_{1g}(P)$  приводят к тому, что этот переход не наблюдается в спектре.

**Тетраэдрическая координация.** Диаграмма энергетических уровней  $\text{Co}^{II}$  в тетраэдрическом поле качественно повторяет диаграмму октаэдрического  $\text{Cr}^{II}$  (см. табл. 26.3) и приведена выше (рис. 29 В.2).



Из этой диаграммы видно, что тетраэдрические комплексы  $\text{Co}^{II}$  должны быть высокоспиновыми независимо от силы поля лигандов. К такому же выводу можно, разумеется, прийти, рассмотрев последовательность заполнения орбиталей.

На рис. 29.Е.5 (кривая *Б*) приведен спектр поглощения тетраэдрического иона  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  в видимой области. Отметим, что поглощение наблюдается в красной области спектра и отличается значительно большей интенсивностью по сравнению с ионом  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Этим и обусловлен темно-голубой цвет рассматриваемого соединения, а также многих других тетраэдрических комплексов  $\text{Co}^{II}$ . Указанная полоса поглощения соответствует переходу из основного состояния  ${}^4A_2$  в состояние  ${}^4T_1(P)$ . Тонкая структура обусловлена спин-орбитальным взаимодействием, в результате которого, во-первых, происходит расщепление состояния  ${}^4T_1(P)$  и, во-вторых, становятся разрешенными переходы в соседние дублетные состояния, причем с такой же интенсивностью. Другие возможные переходы:  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  — лежат за пределами видимой области. Первый из них в большинстве случаев имеет максимум в области  $3000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ , но наблюдается очень редко ввиду малой интенсивности, обусловленной запретом по симметрии орбиталей. Второй переход наблюдается в области  $4000\text{--}8000\text{ см}^{-1}$  [12].

Несмотря на то что основное состояние  ${}^4A_2$  тетраэдрического  $\text{Co}^{II}$  не имеет собственного орбитального углового момента, магнитные моменты комплексов  $\text{Co}^{II}$  значительно превышают чисто спиновое значение ( $3,89\text{ мв}$ ); их величины составляют  $4,4\text{--}4,8\text{ мв}$ . Объяснение этого факта явилось одним из первых достижений (Шлалп, Пенни, 1932) теории кристаллического поля. В первом приближении теории возмущения легко показать, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к появлению состояния  ${}^4T_2$ , которое отличается от основного состояния на величину  $\Delta_t$  и примешивается к нему. В результате этого возникает орбитальный угловой момент и истинная величина магнитного момента  $\mu$  становится больше чисто спинового значения  $\mu_{\text{сп}}$ . Количественное соотношение имеет следующий вид:

$$\mu = \mu_{\text{сп}} + \frac{15,59\lambda'}{\Delta_t} = 3,89 + \frac{15,59\lambda'}{\Delta_t}$$

где  $\lambda'$  — эффективное значение константы спин-орбитального взаимодействия в комплексе ( $\lambda'$  всегда меньше, чем  $\lambda$  для свободного иона; см. стр. 92); оно всегда отрицательно. Следовательно, поправка к  $\mu_{\text{сп}}$  положительна. Поскольку значения  $\lambda'$  мало изменяются при переходе от одного комплекса к другому, то величину орбитального вклада можно приблизительно принять обратно пропорциональной величине  $\Delta_t$ , т. е. положению лигандов в спектроскопи-

ческом ряду. Действительно, магнитные моменты некоторых комплексов  $\text{CoX}_4^{2-}$  имеют следующие значения (лиганды  $X$  указаны в том порядке, в котором они расположены в спектроскопическом ряду):  $\text{CoI}_4^{2-} \text{—} 4,77\text{ мв}$ ;  $\text{CoBr}_4^{2-} \text{—} 4,69\text{ мв}$ ;  $\text{CoCl}_4^{2-} \text{—} 4,59\text{ мв}$ ;  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-} \text{—} 4,40\text{ мв}$ . Аналогичная зависимость наблюдается и у ряда других комплексов, например у октаэдрических комплексов  $\text{Cr}^{III}$  и  $\text{Ni}^{II}$ , но поскольку указанные комплексы характеризуются значительно большей величиной  $\Delta_o$ , эти примеры не столь наглядны.

**Квадратные и тетрагональные комплексы.** Практически никаких детальных сведений об электронном строении этих комплексов нет. Все квадратные и тетрагональные комплексы являются низкоспиновыми и имеют один неспаренный электрон. Однако вклад орбитальной составляющей в магнитный момент достаточно велик, в результате чего эффективные моменты этих соединений при температуре, близкой к комнатной, колеблются в пределах  $2,4\text{--}2,8\text{ мв}$ . Следует отметить, что в литературе неоднократно высказывались предположения о существовании высокоспиновых квадратных комплексов  $\text{Co}^{II}$  и даже приводились примеры, которые в дальнейшем оказывались неточными или просто неверными.

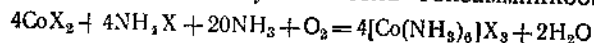
### 29.Е.5. Комплексы кобальта(III), $d^6$

Известно очень много комплексов кобальта(III). В связи с тем что они сравнительно медленно вступают в реакции обмена лигандами, комплексы кобальта(III) еще со времен Вернера и Иёргенсона изучались очень подробно, и в значительной степени наши представления об изомерии, типах реакций и общих свойствах октаэдрических комплексов как класса в целом базируются на изучении комплексов  $\text{Co}^{III}$ . Все известные комплексы  $\text{Co}^{III}$  имеют октаэдрическое строение, и значительная часть их уже описана была в гл. 5 в качестве примеров ко многим общим положениям теории. Комплексы  $\text{Co}^{III}$  во многом напоминают комплексы  $\text{Cr}^{III}$ . В тетраэдрической координации  $\text{Co}^{III}$  известен только в одном классе соединений — в гетерополивольфрамах.

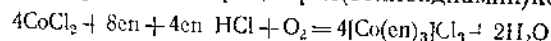
$\text{Co}^{III}$  обладает особым сродством к азоту: большинство его комплексов содержат аммиак, амины, например этилендиамин, нитрогруппу, связанную по азоту группу  $\text{SCN}$ , а также ионы галогенов и молекулы воды. Общий способ получения комплексов  $\text{Co}^{III}$  включает в качестве первой стадии окисление гексако-иона  $\text{Co}^{II}$  в растворе, обычно при помощи молекулярного кислорода или перекиси водорода в присутствии поверхностно-активного катализатора (чаще всего активированного угля) и лигандов. Так, пропуская сильный ток воздуха в течение нескольких часов через раствор соли



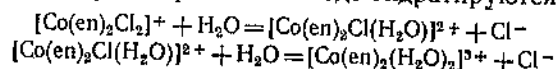
кобальта(II)  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{NO}_3$ ), содержащий аммиак, соответствующую аммонийную соль и немного активированного угля, с хорошим выходом получают соль гексамминкобальта(III):



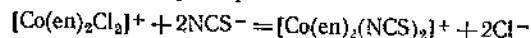
Без активированного угля обычно происходит замещение, приводящее, например, к образованию  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$ . Аналогичным образом при окислении воздухом раствора  $\text{CoCl}_2$ , содержащего этилендиамин и эквивалентное количество его солянокислой соли, получают хлорид трис(этилендиамин)кобальта(III):



Однако если провести эту реакцию в кислом растворе в присутствии хлористого водорода, то образуется ион *транс*-дихлорбис(этилендиамин)кобальта(III) зеленого цвета в виде соли *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$   $[\text{H}_3\text{O}^+]\text{Cl}_2^-$ , которая теряет  $\text{HCl}$  при нагревании. Выпаривание нейтрального водного раствора *транс*-изомера при 90–100° ведет к изомеризации его в рацемическую *цис*-форму красного цвета. *Цис*- и *транс*-изомеры при нагревании в воде гидратируются



и при добавлении растворов других анионов превращаются в соли состава  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ , например



Приведенные реакции являются примерами весьма обширной химии комплексов  $\text{Co}^{III}$  с азотсодержащими лигандами

Наряду с многочисленными одноядерными амминными комплексами  $\text{Co}^{III}$  известно множество многоядерных комплексов, в которых в качестве мостиковых групп могут функционировать гидроксильная группа ( $\text{OH}^-$ ), пероксидный ион ( $\text{O}_2^{2-}$ ), амидо- ( $\text{NH}_2^-$ ) и имидо- ( $\text{NH}^-$ ) группы и т. д. Типичными представителями этого класса соединений являются  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  (стр. 284),  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$  и  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ .

Важным комплексом  $\text{Co}^{III}$ , встречающимся в природе, является витамин  $\text{B}_{12}$ . Этот фермент содержит ион кобальта внутри порфириноподобного кольца, координированного с четырьмя атомами азота, а пятая вершина октаэдра занята атомом азота из молекулы аденина. Шестую вершину часто занимает ион  $\text{CN}^-$  или другие самые разнообразные лиганды, причем именно это место, по-видимому, и является активным центром фермента [13]. В молекуле кофермента оно занято алкильной группой (см. также обсуждение на стр. 192).

Интересны также гексациано-комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , координированные по кислороду комплексы типа ацетилацетонатов

кобальта(III) и соли аниона трис(оксалато)кобальта(III). Имеются доказательства того, что соли гексанитритокобальта(III)-иона  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  в растворе представляют собой смесь нитрито- и нитро-соединений.

## 29.Е.6. Электронное строение комплексов кобальта(III)

Свободный ион  $\text{Co}^{III}$ ,  $d^6$ , имеет качественно такую же диаграмму энергетических уровней, как и  $\text{Fe}^{II}$  (см. стр. 270). Однако в случае  $\text{Co}^{III}$  линия энергии состояния  $^1A_{1g}$ , возникающего из высокоэнергетического синглетного состояния свободного иона, опускается очень круто и пересекает линию состояния  $^5T_{2g}$  при сравнительно низком значении  $\Delta$ . В результате все известные комплексы  $\text{Co}^{III}$ , в том числе даже  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в основном состоя-

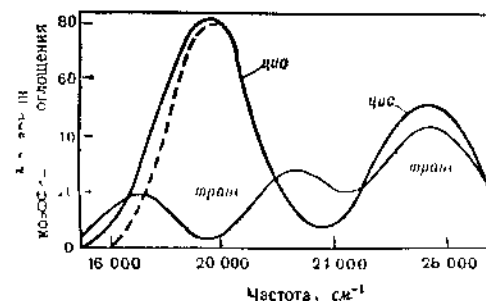


Рис. 29.Е.6. Спектры *цис*- и *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$  в видимой области. — положение низкочастотной ветви полосы поглощения *цис*-изомера, обусловленной переходом  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ , при условии полной симметрии полосы поглощения. Асимметрия вызывается незначительным расщеплением состояния  $^1T_{1g}$ .

нии диамагнитны; единственным исключением является парамагнитный ион  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  с четырьмя неспаренными электронами.

Таким образом, можно ожидать, что спектры поглощения комплексов  $\text{Co}^{III}$  в видимой области будут обусловлены переходами из основного состояния  $^1A_{1g}$  в другие синглетные состояния. Несмотря на то что полная диаграмма энергетических уровней для  $\text{Co}^{III}$  в деталях неизвестна, можно считать, что две полосы поглощений в видимой области у правильных октаэдрических комплексов  $\text{Co}^{III}$  следует приписать переходам в высшие состояния  $^1T_{1g}$  и  $^1T_{2g}$ . Спектры комплексов типа  $\text{CoA}_4\text{B}_2$ , которые могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров, отличаются некоторыми особенностями, характерными только для одной из названных изомерных форм, как показано на рис. 29.Е.6. Диаграмма энергетических уровней

для правильного октаэдрического комплекса  $\text{Co}^{\text{III}}$ , например  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , приведена на рис. 29.Е.7,б, и максимумы двух полос поглощения находятся при  $\sim 20\,000$  и  $\sim 28\,000\text{ см}^{-1}$ . При замене двух из шести лигандов другими понижение симметрии октаэдра вызывает расщепление двух высших состояний. Из теории следует, что состояние  ${}^1T_{2g}$  не расщепляется в заметной степени, в то время как расщепление состояния  ${}^1T_{1g}$  должно быть по крайней мере в два раза больше для *транс*, чем для *цис*-изомера. Эти результаты схематически приведены на рис. 29.Е.7,а и в. Более того, поскольку у *цис*-изомера отсутствует центр симметрии, то можно ожидать, что если два изомера проявляют разное по интенсивности поглощение в

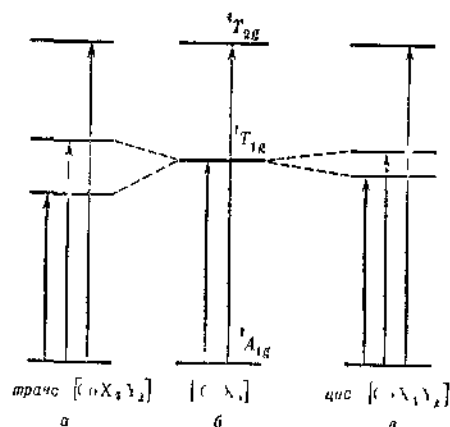


Рис. 29.Е.7. Диаграмма энергетических уровней (масштаб не выдержан), участвующих в переходах, которыми обусловлены полосы поглощения октаэдрических комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$ .

а и в — схемы расщепления уровней в результате замещения двух лигандов X на два лиганда Y; б — уровни правильного октаэдрического комплекса  $[\text{CoX}_6]$ .

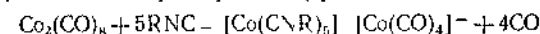
видимой области, то большая интенсивность поглощения будет наблюдаться у *цис*-изомера. Из рис. 29.Е.6 хорошо видно, что качественно эти предсказания теории находят прекрасное подтверждение в спектрах *цис*- и *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ . Более подробное изучение показало, что аналогичная картина возникает в том случае, когда два лиганда А и В в комплексах типа  $[\text{CoA}_4\text{B}_2]$  и  $[\text{CoA}_3\text{B}_3]$  (которые также образуют *цис*- и *транс*-изомеры) отличаются положением в спектрохимическом ряду. Таким образом, вид спектра может служить полезным критерием для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров в комплексах  $\text{Co}^{\text{III}}$ .

### 29.Е.7. Четырехвалентный кобальт, $d^5$

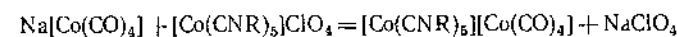
Известно всего несколько соединений кобальта в состоянии окисления IV. В литературе имеются указания на то, что при фторировании  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  образуется  $\text{Cs}_2\text{CoF}_6$ , изоморфный  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6$ , с магнитным моментом  $2,9\text{ м.в.}$  Величину магнитного момента трудно объяснить, так как  $\text{Co}^{\text{IV}}$  должен иметь либо один, либо пять неспаренных электронов, следовательно, приведенное значение нуждается в уточнении. При действии сильных окислителей (например,  $\text{Cl}_2$ ) на сильнощелочные растворы  $\text{Co}^{\text{II}}$  образуется вещество, которое, как полагают, хотя бы частично состоит из гидратированной  $\text{CoO}_2$ , но об этом соединении известно крайне мало. В литературе описаны  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$ , красно-коричневое вещество, полученное окислением  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  при  $1050^\circ$ , и гетерополимолибдат  $\text{Co}^{\text{IV}}$  состава  $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; однако и эти соединения детально не изучали. В настоящее время считают, что состояние  $\text{Co}^{\text{IV}}$  довольно неустойчиво и не может образовывать прочных соединений.

### 29.Е.8. Комплексы кобальта(I), $d^7$

Известно всего несколько комплексов  $\text{Co}^{\text{I}}$ , которые содержат лиганды л-кислотного типа. По видимому, для  $\text{Co}^{\text{I}}$  типичным является координационное число 5, и все доступные методы подтверждают, что для него тригональная бипирамида является наиболее распространенным координационным полиэдром. Однако в ряде случаев отмечено образование комплексов, построенных в виде октаэдра или квадратной пирамиды. Карбонил кобальта реагирует с изонитрилами и при этом диспропорционирует до  $\text{Co}^{\text{I}}$  и  $\text{Co}^{\text{III}}$ .



Ионная природа продукта данной реакции подтверждается возможностью его получения другим методом

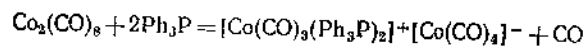


Различные соли катиона  $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^+$ , например упомянутый выше перхлорат, можно получить действием избытка изонитрила на соль  $\text{Co}^{\text{II}}$ , а также восстановлением предварительно полученного соединения  $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{X}_2$  при помощи  $\text{RNC}$  или других восстановителей типа  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  или активного металла.

Для  $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]\text{ClO}_4$  показано, что катион построен в виде тригональной бипирамиды [14].

В полярных растворителях и при повышенной температуре трифенилфосфин вступает в реакцию с карбонил кобальта, при этом

в результате диспропорционирования образуется катион  $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})_2]^+$



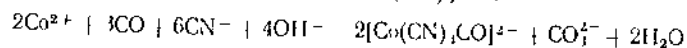
Однако при низкой температуре ( $\sim 0^\circ$ ) в неполярных растворителях образуется замещенный карбонил кобальта  $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})_2]^+$ . На основании ИК-спектров было показано, что ион  $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})_2]^+$  построен в виде тригональной бипирамиды, в вершинах которой находятся атомы фосфора.

При восстановлении  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$  борогидридом в этаноле при  $-5^\circ$  образуется  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$  [15].

Построенный в виде дыни фосфит  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$  (обладающий высокой д-кислотностью) образует с  $\text{Co}^{\text{I}}$  несколько соединений. При реакции с перхлоратом  $\text{Co}^{\text{II}}$  происходит диспропорционирование, которое приводит к образованию  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_4](\text{ClO}_4)_3$  и  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_5](\text{ClO}_4)_4$ , где L — фосфитный лиганд. Удалось получить также соль  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_5](\text{NO}_3)_2$ . Оба соединения диамагнитны, окрашены в желтый цвет и являются 1:1-электролитами [16].

Наконец, известны случаи, когда комплексы  $\text{Co}^{\text{II}}$  могут присоединять молекулу NO; при этом образуются соединения, которые условно назовем комплексами типа  $\text{NO}^+ \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ . Примерами являются  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{NO}$ , построенный в виде квадратной пирамиды, как показал рентгеноструктурный анализ, и  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ .

В литературе имеются сведения о том, что в сильнощелочном растворе, содержащем ионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  восстанавливается окисью углерода с образованием аннопа  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{O})]^-$



## 29.Ж. НИКЕЛЬ

Тенденция к понижению устойчивости высших состояний окисления еще отчетливее проявляется в химии никеля. В обычных условиях для этого элемента известно лишь состояние окисления II, хотя в некоторых окисных системах и комплексах встречаются и состояния окисления III и IV. Соединения никеля 0 и I встречаются крайне редко. И несмотря на то, что наиболее распространенным является только одно состояние окисления, химия никеля далеко не проста. Причина этого в сложных взаимопревращениях различных структур, т. е. октаэдрической, тетраэдрической и квадратной, а также в образовании полимерных структур при обобществлении атомов лигандов.

Состояния окисления и стереохимия соединений никеля приведены в табл. 29.Ж.1.

Таблица 29. Ж. 1

Состояния окисления и стереохимия соединений никеля

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Ni}^{-1}$	4 <sup>a</sup>	?	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$
$\text{Ni}^0$	4	Тетраэдр	$[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ , $\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{Ni}^{\text{I}}, d^9$	4 <sup>a</sup>	?	$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$
$\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$	4 <sup>a</sup>	Квадрат	$\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	4 <sup>a</sup>	Тетраэдр	$\text{NiCl}_2^{2-}$ , $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
	5	Квадратная пирамида(?)	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	5	Тригональная бипирамида	$[\text{NiX}(\text{tetraars})]^+$ , $[\text{NiP}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2\}_3\text{CN}]^+$
	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	$\text{NiO}$ , $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ , $\text{K}_2\text{NiF}_6$ , $\text{Ni}(\text{DMF})_2^{6+}$ , $[\text{Ni}(\text{dipv})_2]^{2+}$
	6	Тригональная призма	$\text{NiAs}$
$\text{Ni}^{\text{III}}, d^7$	?	?	$\text{Ni}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	5	Тригональная бипирамида	$\text{Ni}_2\text{O}_7(\text{P}_2\text{O}_7)$
$\text{Ni}^{\text{IV}}, d^6$	6	Октаэдр	$[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]^{4+}$
	6	»	$\text{K}_2\text{NiO}_4$ , $[\text{Ni}(\text{dipv})_2(\text{Cl})]^{2+}$

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния<sup>b</sup> Квадрат из атомов азота вокруг Ni и удлиненные связи Ni—Ni

### 29.Ж.1. Элемент

Никель встречается в природе главным образом в сочетании с мышьяком, сурьмой и серой, например в виде *миллерита*  $\text{NiS}$ , красной никелевой руды, состоящей в основном из  $\text{NiAs}$ , а также в виде минералов, состав которых отвечает формулам  $\text{NiSb}$ ,  $\text{NiAs}_2$ ,  $\text{NiAsS}$  или  $\text{NiSbS}$ . Наиболее важными промышленными минералами являются *гарнерит*, смешанный силикат магния и никеля произвольного состава, и разновидности железного минерала *пирротита*  $\text{Fe}_{x-1}\text{Ni}_{x+1}$ , содержащего 3—5% Ni. В виде сплава с железом никель входит в состав метеоритов. Кроме того, имеются данные о том, что в ядре Земли также содержатся значительные количества никеля. Металлургия никеля довольно сложна, причем многие трудности в значительной мере определяются особенностями исходной руды. Общий способ получения никеля заключается в том, что содержащийся в руде никель переводят в  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ , который прокаливают на

воздухе, и образующуюся закись никеля  $\text{NiO}$  восстанавливают углеродом до металла. Некоторое количество никеля высокой чистоты получают через стадию образования *карбонила никеля*. При  $50^\circ$  и обычном давлении окись углерода вступает в реакцию с никелем, содержащим различные примеси (в более жестких условиях с никель-медным сплавом), образуя летучий карбонил  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , из которого термическим разложением ( $200^\circ$ ) получают металл 99,90—99,99% по чистоте.

Никель представляет собой типичный металл серебристо-белого цвета. Он обладает высокой электро- и теплопроводностью, составляющими по величине 15% от электро- и теплопроводности серебра;  $t_{\text{пл}} 1452^\circ$ , никель можно вытягивать, прокатывать, ковать и полировать. При обычной температуре компактный никель весьма устойчив к действию воздуха или воды, поэтому его часто применяют в качестве защитных покрытий. Никель ферромагнитен, но не в такой степени, как железо. В мелкоизмельченном состоянии металл способен реагировать с кислородом воздуха, при определенных условиях можно получить пиррофорный никель.

Металл обладает средней электроположительностью



и легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Подобно железу, он не растворяется в концентрированной азотной кислоте, которая его пассивирует.

## 29.Ж.2. Химия двухвалентного никеля, $d^8$

Двухвалентный никель образует множество разнообразных соединений. Это единственное состояние окисления никеля, известное в химии его водных и неводных растворов, оно является важнейшим состоянием окисления, если не считать нескольких комплексов никеля с другой степенью окисления.

**Бинарные соединения.** Окись никеля(II) — вещество зеленого цвета со структурой каменной соли. Она образуется при нагревании гидроокиси, карбоната, оксалата или ниграта никеля(II). Окись никеля не растворяется в воде, но легко растворяется в кислотах.

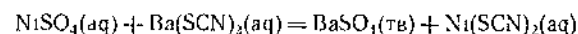
*Гидроокись*  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  осаждается из водных растворов солей  $\text{Ni}^{2+}$  при добавлении гидроокисей щелочных металлов в виде объемного зеленого тела, который кристаллизуется при продолжительном стоянии. Она легко растворяется в кислотах ( $\text{pH} \approx 2 \cdot 10^{-14}$ ), а также в водном аммиаке с образованием амино-комплексов. Кристаллическая гидроокись представляет собой индивидуальное соединение, которое, подобно другим гидроокисям двухвалентных металлов первого ряда переходных элементов, имеет структуру  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Гидро-

окись  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  практически не обладает амфотерными свойствами, по крайней мере в литературе не описаны соединения, которые можно было бы назвать никелатами(II).

При добавлении сульфид-ионов к водным растворам солей никеля(II) выпадает в осадок черный  $\text{NiS}$ . Вначале он легко растворяется в кислоте, по, подобно  $\text{CoS}$ , при стоянии на воздухе становится нерастворимым в результате окисления до  $\text{Ni}(\text{OH})\text{S}$ .

Все четыре галогенида никеля известны в безводном состоянии. Галогениды образуются при непосредственном взаимодействии элементов, но фторид обычно получают термическим разложением двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$ . Все галогениды растворяются в воде (фторид умеренно), и из водных растворов они кристаллизуются в виде гексагидратов, за исключением фторида, образующего  $\text{NiF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Гидраты с меньшим содержанием воды получают из гексагидратов нагреванием или продолжительным выдерживанием.

При добавлении ионов  $\text{CN}^-$  к водным растворам солей  $\text{Ni}^{2+}$  выпадает в осадок гидратированный цианид никеля зеленого цвета. При нагревании до  $180\text{--}200^\circ$  гидрат переходит в безводный цианид  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  желто-коричневого цвета. Зеленый осадок легко растворяется в избытке цианида с образованием желтого иона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ , который кристаллизуется из маточных растворов в виде различных гидратированных солей, например  $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В концентрированных растворах цианидов присоединяется следующая группа  $\text{CN}^-$  и образуется ион  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  красного цвета, представляющий собой довольно непрочный комплекс, существующий только в растворе. Попытки осадить этот ион приводят к выделению только солей иона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Изучение ИК-спектров этих соединений показало [1], что  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  построен в виде квадратной пирамиды ( $C_{4v}$ ). Известен также тиоцианат никеля(II), который получают по реакции



При выпаривании зеленого раствора  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  выпадает в виде желто-коричневого осадка, вероятно содержащего воду. Тиоцианат никеля реагирует с избытком ионов  $\text{SCN}^-$ , образуя комплексные ионы  $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$ , которые удается выделить в виде кристаллических комплексных солей.

**Другие бинарные соединения никеля(II).** Множество бинарных соединений, содержащих, по-видимому, никель(II), но часто отклоняющихся от стехиометрии, можно получить непосредственным взаимодействием никеля с различными неметаллами, такими, как P, As, Sb, S, Te, C и B. Никель образует нитрид, вероятно, состава  $\text{Ni}_3\text{N}$ . Образование гидрида никеля нельзя считать доказанным, хотя мелкоизмельченный металл и поглощает значительные количества водорода.

**Соли оксо-кислот.** Известно много таких солей. Как правило, они встречаются в виде гидратов, например  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Большинство из них растворимо в воде. Исключениями являются карбонат  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который выпадает в осадок при добавлении бикарбонатов щелочных металлов к растворам солей  $\text{Ni}^{II}$ , и фосфат  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ .

**Ион гексаквоникель(II).** Водные растворы  $\text{Ni}^{II}$  в отсутствие сильных комплексообразователей — анионов содержат ион гексаквоникель(II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  зеленого цвета. Этот ион также входит в состав различных гидратированных солей никеля(II), например  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , но не  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль представляет собой *транс*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Акво-ион довольно лабилен, как вообще все комплексы никеля(II).

### 29.Ж.3. Стереохимия и электронное строение комплексов никеля(II)

Никель(II) образует множество комплексов, имеющих главным образом октаэдрическое, тетраэдрическое и квадратное строение. Однако для комплексов  $\text{Ni}^{II}$  характерно сложное равновесие между перечисленными типами структур, зависящее от температуры, а иногда и от концентрации. В этом разделе будут рассмотрены отдельно октаэдрические, тетраэдрические и квадратные комплексы, причем в качестве примеров будут приведены главным образом такие соединения, которые известны только в одной (или практически в одной) конфигурации. В следующем разделе будет описано равновесие между тремя основными типами структур. Представление о таком равновесии позволяет в большинстве случаев объяснить так называемое «аномальное» поведение комплексов  $\text{Ni}^{II}$ .

**Октаэдрические комплексы.** Максимальное координационное число никеля(II) равно шести. Многочисленные нейтральные лиганды, особенно амины, могут замещать все или несколько молекул воды в октаэдрическом ионе  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , образуя новые комплексы, например *транс*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$  и т. д. Аммино-комплексы имеют характерную голубую или пурпурную окраску в отличие от ярко-зеленого цвета иона гексакво-никеля(II). Это объясняется сдвигом полос поглощения при замене молекул  $\text{H}_2\text{O}$  другими лигандами, стоящими ближе к сильному концу спектрохимического ряда. Рис. 29.Ж.1 иллюстрирует сказанное на примере ионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ . Приведенные спектры можно довольно просто объяснить на основании диаграммы энергетических уровней иона с конфигурацией  $d^8$  (см. рис. 26.14, стр. 68). Из диаграммы следует, что можно ожидать появления трех разрешенных по спину переходов, следовательно, ог-

несение трех наблюдаемых полос поглощения можно произвести так, как это сделано в табл. 29.Ж.2. Как видно на примере ионов

Таблица 29 Ж 2

Спектры октаэдрических комплексов никеля(II)  
(Примерное положение полос поглощения,  $\text{см}^{-1}$ )

Переход	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	9 000	11 000
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	14 000	18 500
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}(P)$	25 000	30 000

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , для спектров октаэдрических комплексов никеля(II) характерно то, что молярные коэффициенты поглощения близки к нижнему пределу возможных значений для октаэдрических комплексов всего первого ряда переходных элементов (1—100), а именно лежат между 1 и 10. Расщепление

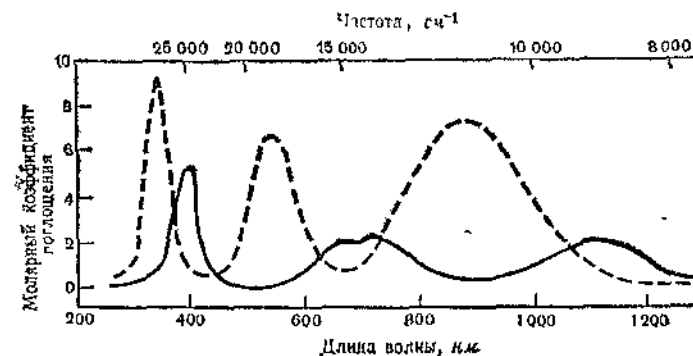


Рис 29 Ж 1 Спектры поглощения ионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (—) и  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (----).

средней полосы в спектре  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Это взаимодействие стирает различия между состояниями  ${}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^1E_g$ , которые и так близки по энергии в области значений  $\Delta_o$ , обусловленных шестью молекулами воды, в то время как в более сильном поле лигандов, образованном молекулами этилендиамина, указанные состояния достаточно удалены друг от друга и никакого смешения их не происходит.

В магнитном отношении октаэдрические комплексы никеля(II) сравнительно просты. Из диаграммы расщепления  $d$ -уровней (стр. 57), а также из диаграммы энергетических уровней (стр. 68) следует, что все октаэдрические комплексы должны иметь два неспаренных электрона, и это действительно так. Значения магнитных моментов находятся в пределах 2,9—3,4  $\mu_B$  в зависимости от вклада орбитальной составляющей. Единственное исключение из указанного общего закономерности — диамагнитный комплекс  $[\text{Ni}(\text{diars})_3]^{2+}$ . Вероятно, в очень сильном поле, создаваемом этим лигандом, уровень спинального состояния, возникшего в основном из термов Расселла — Саундера для конфигурации  $d^8$  и  $d^7p$ , может понизиться и стать уровнем основного состояния.

Комплексы с координационным числом пять. Известно много таких комплексов  $\text{Ni}^{II}$  с полидентатными лигандами типа  $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_3$  [2a],  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2)_3$  или  $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_3$ . Последний лиганд (ТТФ), например [26], образует комплексы состава  $[\text{Ni}(\text{ТТФ})\text{X}]^+$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CNS}$ ) и  $[\text{Ni}(\text{ТТФ})\text{L}]^{2+}$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{Me}$  или тиомочевина); эти комплексы диамагнитны и имеют характерные электронные спектры. Они, вероятно, построены в виде тригональной бипирамиды, и рентгеноструктурный анализ подтвердил это в двух случаях.

**Тетраэдрические комплексы.** До 1959 г. в литературе можно было найти очень мало работ, посвященных этим соединениям. Но в последние годы довольно часто публикуются сообщения о методах получения и надежной идентификации тетраэдрических комплексов. Среди этих комплексов можно выделить несколько классов соединений строго стехиометрического состава, выделив из них являются комплексы типа  $\text{NiX}_4^{2-}$ ,  $\text{NiL}_3\text{X}^-$ ,  $\text{NiL}_2\text{X}_2$  и  $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$ , где  $\text{X}$  — галоген,  $\text{L}$  — нейтральный лиганд, например амин, фосфин, арсин, окись фосфина или окись арсина, а  $\text{L}-\text{L}$  означает отрицательно заряженный бидентатный хелат, например салицилалальдиминато-ион с объемистым заместителем при атоме азота [3a]. Можно указать на три характерные особенности тетраэдрических комплексов никеля(II) [36].

Во-первых, особенности спектров. Практически все тетраэдрические комплексы имеют довольно интенсивную голубую окраску вследствие поглощения в красной области, как это хорошо видно на примере спектра  $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{Br}_2]$  (рис. 29 Ж.2). На рисунке видна также вторая полоса поглощения с максимумом в области 7000—8000  $\text{cm}^{-1}$ . Простая диаграмма энергетических уровней для иона  $d^8$  в тетраэдрическом поле приведена на рис. 29 Ж.3. Полоса поглощения при  $\sim 15\,000\text{ cm}^{-1}$ , по-видимому, относится к переходу  $T_1(F) \rightarrow T_1(P)$ , а полоса при 7000—8000  $\text{cm}^{-1}$  к переходу  $T_1(F) \rightarrow A_2$ . Если тетраэдрический комплекс никеля(II) оказывается окрашенным в зеленый или даже в красный цвет, то это объясняют

поглощением, связанным с переносом заряда, которое имеет «хвост», заходящий из ультрафиолетовой в видимую область. Обычно такой цвет имеют комплексы, содержащие координационно-связанные ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Расщепление полосы поглощения в видимой области вызывается спин-орбитальным взаимодействием, которое снимает вырождение состояния  $T_1(P)$ .

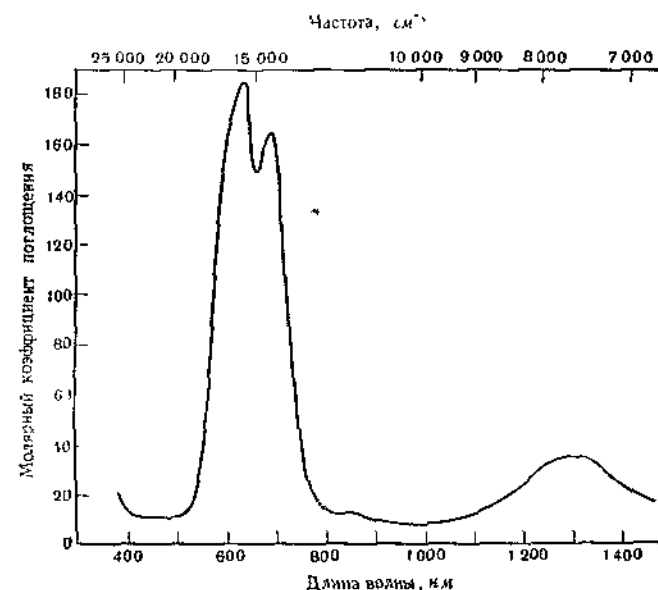


Рис. 29 Ж.2 Спектр поглощения типичного тетраэдрического комплекса никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{Br}_2]$  в видимой и близкой инфракрасной области.

Во-вторых, спектры тетраэдрических комплексов никеля(II) характеризуются сравнительно высокой интенсивностью полос поглощения. Ранее уже было отмечено, что в случае октаэдрических комплексов величина молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы составляет всего 1—10. Для тетраэдрических комплексов типичны значения молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы порядка 200.

Наконец, третья отличительная особенность тетраэдрических комплексов никеля(II) — часто проявляющийся довольно высокий вклад орбитальной составляющей в величину магнитного момента. Можно показать (стр. 60), что  $d^8$ -система в сильном тетраэдрическом поле лигандов должна иметь два неспаренных электрона. Несмотря на то что октаэдрические и высокоспиновые тригональные комплексы имеют магнитные моменты в интервале 2,83  $\mu_B$

(чисто спиновое значение) и  $\sim 3,4 \mu_B$ , в случае правильного тетраэдрического комплекса с четырьмя одинаковыми лигандами, теория предсказывает величину магнитного момента в пределах  $3,5-4,2 \mu_B$ . Это объясняется тем, что в октаэдрических и квадратных комплексах основное состояние не имеет орбитального вырождения и орбитальная составляющая возникает в результате процесса второго порядка. В случае же тетраэдрических комплексов (рис. 29.Ж.3) основные состояния орбитально вырождены и именно они обуславливают орбитальный вклад в магнитный момент. В соответствии с

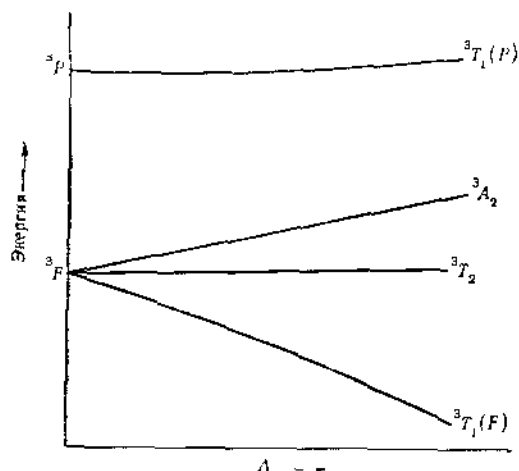


Рис. 29.Ж.3. Диаграмма триплетных уровней иона  $d^5$  (например,  $Ni^{II}$ ) в тетраэдрическом поле.

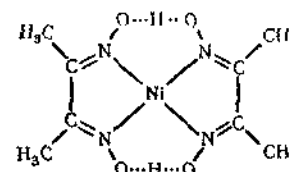
предсказаниями теории тетраэдрические комплексы, которые имеют одинаковые лиганды или лиганды, расположенные близко друг к другу в спектрохимическом ряду (например, ионы галогенов и  $Ph_3PO$  или  $Ph_3AsO$ ), имеют момент  $3,7-4,0 \mu_B$ . В тех комплексах, которые содержат лиганды, значительно удаленные один от другого по спектрохимическому ряду (например,  $Ph_3P$  и галоген или  $NO^+$  и  $OH^-$ ), вырождение основного состояния снимается и становится возможным только орбитальный вклад второго порядка. Магнитные моменты таких тетраэдрических комплексов имеют заниженные значения, сравнимые с магнитными моментами октаэдрических комплексов.

**Плоские комплексы.** Как показано на стр. 61, квадратный комплекс никеля(II) может быть либо диамагнитным, либо содержать два неспаренных электрона в зависимости от того, что больше: разность энергий двух высших  $d$ -орбиталей или энергия спаривания

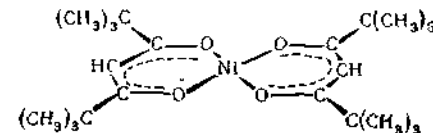
электронов. Разность энергий высших  $d$ -орбиталей определяется природой четырех лигандов, а также вкладом в поле лигандов со стороны окружающих молекул — либо молекул растворителя, либо соседних молекул в кристаллической решетке. Эти молекулы располагаются на двух концах оси, проходящей через атом никеля и перпендикулярной к плоскости, в которой лежат четыре лиганда.

Экспериментальные данные показывают, что только при наличии двух дополнительных молекул, являющихся сравнительно хорошими донорами, разность энергий становится достаточно малой и образуется парамагнитный комплекс. Короче говоря, все действительно квадратные комплексы никеля(II), т. е. имеющие координационное число четыре, являются низкоспиновыми (диамагнитными). Они часто окрашены в красный, желтый или коричневый цвета вследствие наличия полос поглощения средней интенсивности ( $\epsilon \approx 60$ ) в области  $450-600 \text{ нм}$ . Во многих случаях появляются и другие полосы поглощения в видимой области, в результате чего возникает зеленая или голубая окраска. Делались попытки подробного расчета энергетических уровней электронов в плоских комплексах и на его основе интерпретации спектров [4], но до сих пор этот вопрос остается неясным. Отклонения от диамагнетизма или изменения окраски комплексов обычно являются признаками так называемого аномального поведения, которое будет рассмотрено в следующем разделе.

Плоское строение имеют следующие хорошо известные комплексы: светло-оранжевый  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ; темно-красный бис(диметилглиоксимато)никель(II) (29.Ж.1); красный  $\beta$ -кетосенолятный комплекс (29.Ж.11); некоторые  $N$ -алкилсалицилальдиминатные комплексы (29.Ж.111); некоторые комплексы состава  $NiL_2X_2$  (где  $L$  — амин, фосфин или арсин) и некоторые бисхелатные комплексы, в которых лигандами являются замещенные этилендиамины типа  $N,N',N',N'$ -тетраметилэтилендиамина или стильбендиамина (29.Ж.1V).



29.Ж.1



29.Ж.11

Выше уже было отмечено, что некоторые соединения из этого списка, например  $NiL_2X_2$  и  $N$ -салицилальдиминатные комплексы, имеют тетраэдрическое строение. Подробнее это будет рассмотрено в следующем разделе.

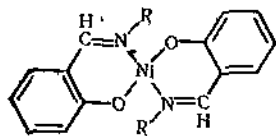
### 29.Ж.4. О так называемом аномальном поведении комплексов никеля(II)

Поведение значительной части комплексов никеля(II) в любых условиях не укладывается в рамки представлений о каком-либо одном из трех типов структуры, описанных выше. Поэтому эти комплексы издавна называют аномальными, и только в последние годы в связи с успехами теории поля лигандов и с широким применением физических методов исследования, например рентгеноструктурного анализа, удалось установить и объяснить многие из этих аномалий. Можно выделить три главные формы структурных переходов, которые охватывают почти все известные виды аномального поведения. В дальнейшем будет рассмотрена каждая из них. Некоторые редко встречающиеся явления в обсуждение не включены.

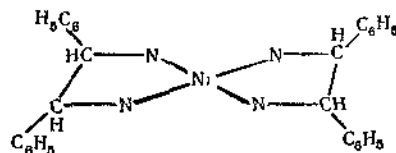
**1. Образование октаэдрических комплексов путем присоединения лигандов к квадратным комплексам.** У некоторых квадратных комплексов  $NiL_4$  может существовать следующее равновесие с дополнительными лигандами  $L'$ :



Во многих случаях, если  $L'$  — хороший донор типа пиридина,  $H_2O$  или  $C_2H_5OH$ , указанное равновесие сильно смещено вправо, что позволяет выделить комплексы с координационным числом шесть в виде чистых кристаллических соединений. Так, комплекс, имеющий формулу 29.Ж II, обычно получают в присутствии воды и (или) спирта. Впервые его выделили в форме зеленого парамагнитного дигидрата или диалкоголята, из которого путем нагревания (для удаления  $H_2O$  или  $C_2H_5OH$ ) был получен квадратный комплекс красного цвета. Аналогичным образом различные диамагнитные квадратные комплексы типа салицилальдиминатов (29.Ж. III) становятся парамагнитными при растворении в пиридине. Дипиридиновые комплексы можно выделить в чистом виде; они имеют октаэдрическое строение и величину магнитного момента, соответствующую двум неспаренным электронам. Известны случаи, когда растворы



29.Ж. III



29.Ж. IV

квадратных комплексов становятся слабо парамагнитными; это указывает на их неполное превращение в октаэдрическую форму, и, следовательно, приведенное выше равновесие лишь частично смещено вправо.

Хорошо известными примерами превращений квадрата — октаэдра являются соли Ливинца, которые представляют собой комплексы никеля(II) с замещенными этилендиаминами, особенно комплексы со стильбендиаминами, один из которых представлен формулой 29.Ж IV. Много лет назад Ливини и другие исследователи заметили, что эти комплексы иногда бывают парамагнитными и окрашенными в голубой цвет, иногда диамагнитными с желтой окраской. Было установлено, что свойства комплексов зависят от многих факторов, в том числе от температуры, анионов, природы растворителя, в котором они растворены или из которого кристаллизуются, доступа атмосферной влаги и особенно от природы диамина. Сложнейшая «проблема голубого и желтого», возникшая на основе довольно бедного экспериментального материала, в течение нескольких десятилетий ставила химиков в тупик, высказывалось множество гипотез, пытавшихся дать объяснение экспериментальным данным. В настоящее время сложилось мнение, что все желтые комплексы имеют квадратное строение (29.Ж IV), а голубые — октаэдрическое. Октаэдрические комплексы могут образовываться из квадратных путем присоединения еще двух лигандов — молекул растворителя, воды или анионов — сверху и снизу от плоскости квадратного комплекса. Эта точка зрения подтверждается спектральными и магнитными данными [5a], а также результатами рентгеноструктурного анализа [5b].

При помощи рентгеноструктурного анализа было установлено, что одно из изученных соединений, желтая форма дихлорацетата бис(мезо стильбендиамин)никеля(II), содержит в соотношении 1:2 квадратные диамагнитные (29.Ж. IV) и октаэдрические молекулы, в которых квадраты достроены до октаэдров атомами кислорода ионов  $CHCl_2COO^-$ .

В принципе возможна достройка квадратного комплекса с четырьмя лигандами сильного поля до октаэдрического при помощи двух лигандов слабого поля. В таком комплексе разность энергий высокоспинового и низкоспинового состояний приблизительно равна энергии теплового возбуждения вблизи комнатной температуры. В таком случае магнитные свойства и спектры должны проявлять определенную температурную зависимость в соответствии с законом распределения Больцмана. Примером такого комплекса является описанное в литературе [6] соединение  $Ni(N,N'$ -диэтилтиомочевина) $_4Cl_2$ .

**2. Равновесие мономер — полимер.** Известно много случаев, когда комплексы с координационным числом четыре образуют ас-



социаты или полимеры, в которых ионы никеля имеют координационные числа 5 или 6. В некоторых случаях стремление к ассоциации настолько велико, что мономеры с координационным числом четыре существуют только при высокой температуре. В других случаях, наоборот, при комнатной температуре устанавливается равновесие между красными диамагнитными мономерами и зелеными или голубыми парамагнитными полимерами, которое в значительной степени зависит от температуры и концентрации.

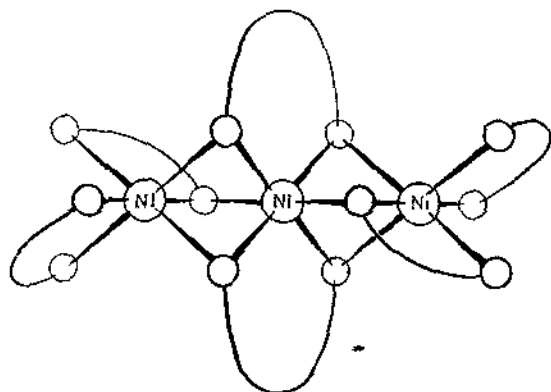


Рис. 29.Ж.4. Схема тримерной структуры ацетилацетоната никеля. [Bullen J. G., Mason R., Pauling P., Inorg. Chem., 4, 456 (1965)]. Пустые кружки — атомы кислорода, кривые линии — связи между ними, — остальная часть ацетилацетонатных колец. Эту структуру можно сравнить со структурой  $[\text{Co}(\text{acac})_3]_3$ , приведенной на стр. 281.

Одним из самых наглядных примеров указанного равновесия служат различные комплексы  $\beta$ -кетоенолятов. В случае иона ацетилацетоната образуется тример, приведенный на рис. 29.Ж.4. В результате обобществления некоторых атомов кислорода каждый атом никеля оказывается в октаэдрическом окружении аналогично  $[\text{Co}(\text{acac})_3]_4$ , но с некоторыми отличиями в деталях. Тример очень устойчив, и заметные количества мономера можно обнаружить только при температуре около  $200^\circ$  (в растворителе, который не является комплексообразователем). Однако в присутствии доноров типа  $\text{H}_2\text{O}$  или пиридина тример легко разрушается и образуется мономерный шестикордиационный комплекс.

Из рассмотрения схемы тримера ясно, что при замене метильных групп в ацетилацетонатных кольцах на такие объемные группы, как *трет*-бутильные, образование тримера становится невозможным ввиду стерического отталкивания. Именно по этой причине соединение 29.Ж.11 диамагнитно; оно имеет квадратное строение и при всех условиях остается мономерным. Интересно отметить,

что при замене  $\text{CH}_3$ -групп на  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  аналогичный тетрамер  $\text{Co}(\text{acac})_2$  тоже перестает существовать, но в этом случае образуются тетраэдрические мономерные комплексы кобальта.

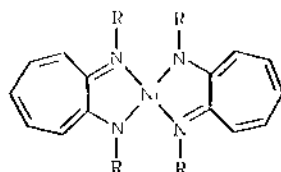
Наиболее интересный случай — это замена метильных групп в  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$  на группы промежуточного размера, например на  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , а также замена атома водорода при центральном атоме углерода кольца на фенильную группу [7]. В таких условиях стерическое отталкивание не полностью исключает возможность образования тримера. Поэтому спектры и магнитные свойства соединений, которые образуются в растворителях, не являющихся комплексообразователями, зависят от температуры и концентрации.

Известно много примеров, доказывающих, что использование представлений о равновесии мономер — полимер позволяет объяснить «аномальное» поведение комплексов, но, пожалуй, ни одна система не исчерпывающей полнотой, как комплексы  $\beta$ -кетоенолятов. Несколько интересных примеров можно указать в связи с салицилальдиминатными комплексами (29.Ж.11), где  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{OH}$  или какая-либо первичная алкильная группа. В этом случае было высказано предположение об образовании димеров, в которых координационное число никеля равно пяти.

3. Равновесие квадрат — тетраэдр и изомерия. Выше уже было отмечено, что некоторые комплексы никеля(II) определенного стехиометрического состава, а именно бисгалогено-, бисфосфино- и биссалцилальдиминатные комплексы, могут иметь либо квадратное, либо тетраэдрическое строение в зависимости от природы лигандов. Так, в случае  $\text{NiL}_2\text{X}_2$ , если  $\text{L}$  — трифенилфосфин, то образуются тетраэдрические комплексы, а комплексы с триалкилфосфинами обычно построены в виде квадрата. В свете сказанного неудивительно, что в том случае, когда  $\text{L}$  является смешанным алкиларилфосфином, в растворе существует равновесие между тетраэдрической и квадратной формами комплекса  $\text{NiL}_2\text{X}_2$  [8]. Более того, в ряде случаев [9] удалось выделить две кристаллические формы одного и того же соединения: одну диамагнитную, окрашенную в желтый или красный цвет, и другую — парамагнитную с двумя неспаренными электронами, имеющую зеленую или голубую окраску. Известен даже пример соединения  $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{Br}_2$ , кристаллы которого содержат как тетраэдрические, так и квадратные молекулы [10]. Поскольку квадратная и тетраэдрическая структуры сильно различаются величиной углов между связями лигандов с атомом металла, было предложено [10] называть такие изомеры *аллогональными* (от *allos* — различный и *gonia* — угол).

Наиболее важными и тщательно изученными примерами равновесия квадрат — тетраэдр являются салицилальдиминатные комплексы (29.Ж.11), где  $\text{R}$  — вторичная алкильная группа [11], и комплексы аминотропониминов [12] (29.Ж.У). В тетраэдрических

комплексах спиновая плотность неспаренных электронов атомов никеля включается в  $\pi$ -систему лигандов, что приводит к сильным сдвигам линий протонов в спектрах ЯМР. Величина сдвига пропорциональна спиновой плотности на атоме углерода, с которым связан протон, в результате чего на основании спектров ЯМР можно получить ценные сведения о природе тех  $\pi$ -орбиталей, на которые



29.Ж. V

переходит спиновая плотность. Было показано, что такого рода исследования очень важны для установления электронного строения различных ароматических систем, связанных с основными кольцами в указанных комплексах, но подробное изложение результатов [126] не входит в рамки данной книги. Однако в ходе этих исследований было изучено равновесие квадрат — тетраэдр.

Упомянутое выше равновесие до некоторой степени зависит от стерических факторов, т. е. отталкивания между заместителями R при атомах азота в молекуле одного из лигандов и различными частями молекулы другого лиганда. При этом более сильное отталкивание наблюдается в квадратных комплексах, в результате чего равновесие смещается в сторону тетраэдрической структуры. Однако некоторые заместители в кольцах оказывают влияние на положение равновесия посредством электронных эффектов. Как правило, величины  $\Delta H$  для превращения квадрат — тетраэдр составляют несколько килокалорий на моль и положительны. Это означает, что с повышением температуры доля тетраэдрической формы возрастает. В случае особенно объемных заместителей равновесие сильно смещается в сторону тетраэдрической конфигурации. Так, для салицилальдиминатного комплекса, где R — *tert*-бутильная группа,  $\Delta H$  имеет отрицательное значение.

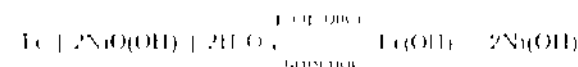
### 29.Ж.5. Высшие состояния окисления никеля

**Гидроокиси и окиси.** Существование безводных окислов  $Ni^{III}$  и  $Ni^{IV}$  не доказано, но известно множество гидратированных окислов и довольно сложных смешанных окислов металлов, которые содержат  $Ni^{III}$  и  $Ni^{IV}$ .

Лучше других изучена гидроокись  $\beta$ - $NiO(OH)$ , которая получается в виде черного порошка при окислении растворов нитрата никеля(II) бромом, растворенным в гидроокиси калия, при температуре ниже  $25^\circ$ . Гидроокись легко растворяется в кислотах; при старении или при окислении в горячем растворе из нее образуется смешанная гидроокись  $Ni^{II}-Ni^{III}$  состава  $Ni_3O_2(OH)_4$ . При окислении сильнощелочных растворов нитрата никеля пероксодисульфатом получается черный окисел  $NiO_2 \cdot nH_2O$ , довольно неустойчивое соединение, которое легко восстанавливается водой.

При электрохимическом окислении [13]  $Ni(OH)_2$  в щелочном растворе образуется черный окисел, который не имеет строго постоянного стехиометрического состава и, кроме того, содержит примесь ионов щелочных металлов. Рентгенограмма этого соединения идентична рентгенограмме  $LiNiO_2$ . Дальнейшее окисление приводит к образованию серого вещества, напоминающего металл, которое содержит  $Ni^{III}$  и  $Ni^{IV}$ .

Эдисоновский, или железо-никелевый аккумулятор, в котором в качестве электролита используют KOH, дает напряжение 1,3 в; его действие основано на реакции



Механизм процесса и истинное состояние окисления никеля в окисленной форме не вполне понятны.

Известно также множество смешанных окислов, получаемых сухим способом. Так,  $LiNiO_2$  получают пропусканием кислорода через расплав гидроокисей щелочных металлов в никелевом сосуде при температуре  $\sim 800^\circ$ . Другие окислы и окисные фазы можно получить нагреванием  $NiO$  с окислами щелочных или щелочноземельных металлов в кислороде [14]. Эти смешанные окислы при взаимодействии с водой или кислотами выделяют кислород.

**Комплексы четырехвалентного никеля.** Таких комплексов известно немного, но свойства некоторых из них изучены довольно подробно и убедительно показано, что состояние окисления IV может быть устойчивым при наличии определенной координации. Известны следующие комплексы четырехвалентного никеля, стабилизированные, вероятно, ионами сильно электроотрицательных элементов: пурпурный гетерополимолибдат  $3BaO \cdot NiO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 12H_2O$ , темно-пурпурный периодат  $Na(K)NiIO_6 \cdot nH_2O$  и красный комплексный фторид  $K_2NiF_6$ . Первое и последнее соединения диамагнитны, а периодатный комплекс обнаруживает слабый парамагнетизм (вычисленный магнитный момент составляет всего  $\sim 1,2 \mu_B$ ), который, по-видимому, обусловлен примесями (например,  $Ni^{III}$ ). Диамагнетизм указанных соединений можно объяснить расщеплением *d*-уров-

ней в октаэдрическом поле, в результате чего основным состоянием становится конфигурация  $t_{2g}^6$ . Неудивительно, что это наблюдается только в комплексах, содержащих в качестве лигандов ионы  $F^-$ . Достаточно напомнить, что в конфигурации  $d^8$ , по-видимому, особенно легко происходит спаривание электронов (ср. с комплексами  $Co^{III}$ ) и что значения  $\Delta$  резко возрастают с увеличением положительного заряда катиона (стр. 70).

Комплексы трехвалентного никеля. Довольно распространено мнение, что при окислении комплексов  $Ni^{II}$  с координационным числом четыре образуются комплексы  $Ni^{III}$ , но имеющиеся экспериментальные данные, особенно по комплексам с аминами и оксимами, не подтверждают этого. При окислении  $[Ni(diaars)_2Cl_2]$  кислородом в избытке хлор-ионов образуется зеленовато-желтый осадок  $[Ni(diaars)_2Cl_2]Cl$ . Это соединение изучали разными физическими методами, в том числе магнитным, и величина магнитного момента ( $\sim 1,9 \mu_B$ ) указывает на наличие одного неспаренного электрона. Известны аналогичные комплексы с бромид- и тиоцианат-ионами.

Точно так же [15] при взаимодействии некоторых комплексов типа  $Ni(R_3P)_2X_2$  ( $X=Cl, Br$ ) с  $ClNO$  или  $BrNO$  образуются соединения состава  $Ni(R_3P)_2X_3$ . Они представляют собой интенсивно окрашенные вещества, которые легко растворяются в обычных органических растворителях; в растворе они остаются мономерными и имеют один неспаренный электрон. Поскольку электрические дипольные моменты указанных соединений равны нулю, можно предположить, что они построены в виде симметричной тригональной бипирамиды (симметрия  $D_{3h}$ ).

## 29.Ж.6. Низшие состояния окисления никеля

В химии никеля известны состояния окисления  $-I, 0$  и  $I$ ; соединения  $Ni^0$  представляют наиболее многочисленный класс. Однако все известные комплексы содержат лиганды, обладающие ярко выраженными  $\pi$ -кислотными свойствами, поэтому формальные состояния окисления не имеют физического смысла.

Представителем комплексов  $Ni$  в состоянии окисления  $-I$  является карбонилатный анион  $[Ni_2(CO)_8]^{2-}$ , строение которого не установлено. Известен также карбонилатный анион  $[Ni_4(CO)_9]^{2-}$ , в котором формальная степень окисления никеля равна  $-1/2$ . Второй пример наглядно показывает, что в таких соединениях существенную роль играет делокализация электронов и, вероятно, образование связей  $Ni-Ni$  и, таким образом, классификация комплексов никеля на основе его состояний окисления остается чисто формальной.

Комплексы  $Ni^0$ , за исключением органических производных, описанных в гл. 28, имеют форму тетраэдров, в которых атом никеля окружен четырьмя лигандами  $\pi$ -кислотного типа. К таким комплексам относится карбонил никеля  $Ni(CO)_4$ , описанный в гл. 27, и его многочисленные производные состава  $NiL_x(CO)_{4-x}$ , а также другие соединения общей формулы  $NiL_4$ , где  $L$  — сильный  $\pi$ -кислотный лиганд, например  $PF_3$ ,  $PCl_3$ ,  $P(OCN)_3$  или  $P(OR)_3$  [16]. Известны также анионные комплексы: медно-красный комплекс  $K_4[Ni(CN)_4]$ , получаемый при взаимодействии  $K_2[Ni(CN)_4]$  с избытком калия в жидком аммиаке, и ацетиленовый комплекс  $K_4[Ni(C\equiv CH)_4]$ . Оба соединения крайне неустойчивы на воздухе и в присутствии гидроксилсодержащих растворителей. На основании формального описания лиганда  $NO$  как  $NO^+$  различные нитрозильные комплексы, например  $[NiX(NO)]_4$ ,  $[NiLX(NO)]_2$  и  $NiL_2X(NO)$  (см. гл. 27), тоже можно рассматривать как комплексы  $Ni^0$ .

Комплексы  $Ni^I$  встречаются довольно редко. Описан комплекс  $K_3[Ni_2(CN)_6]$  — неустойчивое реакционноспособное соединение, строение которого неизвестно. Ионы  $[Ni(S_2C_2X_2)_2]^-$  формально также являются комплексами  $Ni^I$ , если считать, что лиганды представляют собой радикал-анионы  $[S_2C_2X_2]^-$  (см. стр. 155). При реакции  $ClNO$  и  $Ni(CO)_4$  в газовой фазе образуется серо-зеленый порошок  $NiCl_2(NO)$ , устойчивый до температуры  $150^\circ$ . По-видимому, это соединение является полимером и имеет два неспаренных электрона на атом  $Ni$  [17].

## 29.И. МЕДЬ

Медь имеет один  $s$ -электрон сверх заполненной  $d$ -оболочки, и поэтому ее иногда помещают в I группу периодической системы элементов. Это не имеет особого смысла, так как у меди мало общего со щелочными металлами, за исключением, конечно, формального состояния окисления  $+I$ . Заполненная  $d$ -оболочка значительно менее эффективно экранирует  $s$ -электрон от ядра по сравнению с оболочкой инертного газа, в результате чего первый потенциал ионизации  $Cu$  существенно выше, чем у щелочных металлов. Так как в образовании металлической связи принимают участие и электроны  $d$ -оболочки, то теплота испарения и температура плавления у меди значительно выше, чем у щелочных металлов. Все это обуславливает более благородный характер меди, в результате чего соединения меди имеют более ковалентный характер и повышенную энергию решетки, которые не компенсируются даже несколько меньшим радиусом однозарядного положительного иона  $Cu^+$  по сравнению с ионами щелочных металлов в том же периоде:  $Cu^+ 0,93$ ;  $Na^+ 0,95$  и  $K^+ 1,33$  А.

Второй и третий потенциалы ионизации Cu сильно понижены по сравнению с щелочными металлами, чем в значительной степени объясняются свойства меди как переходного элемента, которые проявляются в существовании окрашенных парамагнитных ионов и комплексов меди в состояниях окисления II и III. Даже в состоянии окисления I медь образует многочисленные соединения по типу комплексов переходных металлов, например с олефинами.

Можно говорить лишь о довольно умеренном сходстве меди с более тяжелыми элементами Ag и Au, но некоторые моменты указанного сходства будут отмечены ниже, при рассмотрении этих элементов (гл. 30.).

Состояния окисления и стереохимия соединений меди приведены в табл. 29.И.1.

Таблица 29. И. 1

Состояния окисления и стереохимия соединений меди

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
Cu <sup>I</sup> , $d^{10}$	2	Линейная	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
	3	Плоская	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_3]$
Cu <sup>II</sup> , $d^9$	4 <sup>a</sup>	Тетраэдр	$\text{CuI}$ , $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
	4	Тетраэдр (искаженный)	$\text{Cu}_2[\text{CuCl}_4]$ , $\text{Cu}(\text{N-изопропилсалицил-альдимино})_2$
	5	Грибообразная бипирамида	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^+$
	5	Квадратная пирамида	$[\text{Cu}(\text{DMF})_5]_2(\text{in})$
	{ 4 <sup>a</sup> 6 <sup>a</sup> }	Квадрат Искаженный октаэдр	$\text{CuO}$ , $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$ , $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ $\text{K}_2\text{CuF}_6$ , $\text{K}_2[\text{CuЭДТК}]$ , $\text{CuCl}_2$
Cu <sup>III</sup> , $d^8$	4 (?)	Квадрат (?)	$\text{KCuO}_2$
	6	Октаэдр	$\text{K}_2\text{CuF}_6$

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния.

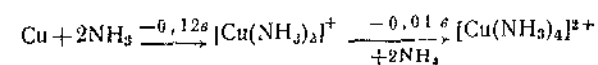
### 29.И.1. Элемент

Медь широко распространена в природе в свободном состоянии, а также в виде сульфидов, арсенидов, хлоридов и карбонатов. Ее выделяют окислительным прокаливанием и плавлением с последующим электролизом сернокислых растворов.

Медь представляет собой вязкий, мягкий и ковкий металл красноватого цвета, уступающий только серебру высокими теплопро-

водностью и электропроводностью. Металл очень напоминает золото. Медь окисляется на воздухе только с поверхности, при этом образуется зеленая пленка основного карбоната или основного сульфата.

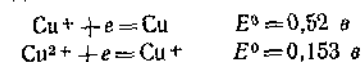
При температуре красного каления медь реагирует с кислородом, образуя  $\text{CuO}$ , а при более высокой температуре  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; с серой медь образует  $\text{Cu}_2\text{S}$  или пестехиметрические формы этой фазы. Медь взаимодействует с галогенами, но не растворяется в отсутствие воздуха в разбавленных кислотах, не являющихся окислителями и комплексообразователями. Медь легко растворяется в азотной и серной кислотах. Она также растворяется в аммиаке и растворах цианида калия в присутствии кислорода, как видно из значений потенциалов



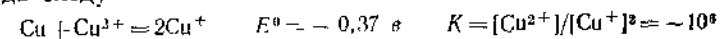
### 29.И.2. Соединения меди(I)

Ион меди(I) имеет электронную конфигурацию  $3d^{10}$ , поэтому его соединения диамагнитны и бесцветны, за исключением тех случаев, когда окраска обусловлена анионом или поперечением в связи с переносом заряда (стр. 106).

Относительную устойчивость ионов меди можно оценить на основании следующих данных:



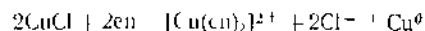
откуда следует



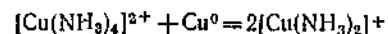
Относительная устойчивость ионов  $\text{Cu}^I$  и  $\text{Cu}^{II}$  в значительной степени определяется природой анионов или других лигандов, диэлектрической проницаемостью раствора или свойствами соседних атомов в кристаллической решетке.

Очевидно, что в водном растворе свободный ион  $\text{Cu}^+$  может присутствовать лишь в чрезвычайно низкой концентрации. Единственный пример устойчивого в воде соединения  $\text{Cu}^I$  — это труднорастворимые соли  $\text{CuCl}$  или  $\text{CuCN}$ ; соли одновалентной меди и оксо-анионов, например  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , можно получить в неводной среде, но водой они мгновенно разлагаются с образованием металлической меди и соли двухвалентной меди. Такая неустойчивость по отношению к воде обусловлена отчасти повышенными значениями энергии решетки и энергии сольватации для иона двухвалентной меди, в результате чего ионные соединения  $\text{Cu}^I$  неустойчивы.

Равновесие  $2\text{Cu}^{\text{I}} = \text{Cu} + \text{Cu}^{\text{II}}$  смещается в любом направлении в зависимости от условий. Так, с  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{Me}_2\text{S}$  медь(II) реагирует с образованием соединений  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Состояние  $\text{Cu}^{\text{I}}$  более устойчиво в присутствии анионов, которые не образуют ковалентных связей и не могут функционировать в качестве мостиковых групп, например  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также в присутствии комплексообразователей, обладающих высоким сродством к  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Так, этилендиамин реагирует с хлоридом одновалентной меди в водном растворе хлорида калия следующим образом.



Приведенная реакция в сильной степени зависит также и от геометрии лиганда, т. е. от его хелатной природы. Это подтверждается сравнением констант равновесия, пропорциональных отношению  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$ , в случае хелатных и нехелатных аминов. Так, для этилендиамина  $K \sim 10^5$ , для пентаметилэтилендиамина (который не является хелатом)  $3 \cdot 10^{-2}$  и для аммиака  $2 \cdot 10^{-2}$ . Таким образом, в последнем примере идет следующая реакция:



**Оксид и сульфид одновалентной меди.** Из всех соединений меди оксид и сульфид меди(I) отличаются наибольшей устойчивостью при высокой температуре, в то время как соответствующие соединения меди(II) термически неустойчивы. Оксид меди(I) легко можно получить в виде желтого порошка при контролируемом восстановлении щелочного раствора соли двухвалентной меди гидразином, а также в виде красных кристаллов при термическом разложении  $\text{CuO}$ . Оксид меди(I) растворяется в аммиаке с образованием амминов. Сульфид меди(I) — это черное кристаллическое вещество, образующееся при нагревании меди и серы в отсутствие воздуха.

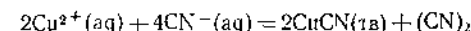
**Галогениды одновалентной меди.** Фторид меди(I) неизвестен. Хлорид и бромид получают кипячением кислых растворов солей меди(II) с медными стружками, взятыми в избытке; к образующимся при этом растворам  $\text{CuX}_2$  затем добавляют воду, и в осадок выпадает белый хлорид либо светло-желтый бромид одновалентной меди. При добавлении к соли двухвалентной меди ионов  $\text{I}^-$  образуется осадок, который быстро разлагается в результате количественной окислительно-восстановительной реакции с образованием иодида меди(I) и иода.

Все три галогенида имеют структуру цинковой обманки, в которой атом металла окружен тетраэдром из атомов галогенов. Хлорид и бромид в газовой фазе образуют ассоциаты, которые в случае  $\text{CuCl}$ , по-видимому, являются циклическими тримерами, построенными из чередующихся атомов  $\text{Cu}$  и  $\text{Cl}$ , с расстоянием  $\text{Cu} - \text{Cl}$ , рав-

ным 2,16 Å. Белый хлорид  $\text{CuCl}$  при  $178^\circ$  превращается в темно-голубой и образует темно-зеленую жидкость.

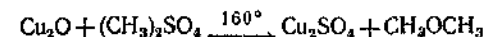
Галогениды плохо растворяются в воде, хуже всех иодид ( $\text{PR} = 10^{-12}$ ). Все они до некоторой степени растворяются в присутствии таких комплексообразователей, как  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , избыток ионов галогенов приводит в зависимости от условий к образованию соединений состава  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ; в 1 М растворе  $\text{KCl}$  преобладает  $\text{CuCl}_2$ .

**Цианид одновалентной меди.** Это соединение напоминает  $\text{CuI}$ , и его получают аналогичным образом в результате окислительно-восстановительной реакции, которая может также служить простым способом получения дициана



Цианид меди(I) растворяется в растворах, содержащих комплексообразователи, с ионами  $\text{CN}^-$  он образует в основном комплекс  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ . Константа равновесия образования этого соединения, полученного указанным способом, имеет большую величину, чем в случае его образования при растворении металлической меди в растворе цианида калия, сопровождающемся выделением водорода.

**Сульфат одновалентной меди.** Несмотря на то что, как правило, соли меди(I) оксо-анионов являются комплексными, известно также несколько простых солей, из которых сульфат изучен лучше других. Его получают в виде сероватого твердого вещества, устойчивого в отсутствие влаги, по реакции



**Комплексы одновалентной меди.** Известны комплексы меди(I) как с лигандами, не образующими  $\pi$ -связей, так и с лигандами  $\pi$ - и  $d\pi$ -типа, например с олефинами и ацетиленами.

Комплексы меди(I) с аммиаком, ионами галогенов и монодентатными лигандами обладают наибольшей устойчивостью при координационном числе 2 (например,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ). Но в соответствующих условиях могут также существовать комплексы с координационным числом от 1 до 4. Все комплексы с  $n=2$ , по-видимому, имеют линейное строение, например  $[\text{CuCl}_2]^-$ ; они встречаются довольно часто. Комплексы с  $n=4$  всегда построены в форме тетраэдров, но иногда такие тетраэдры искажены [1].

Было показано, что цианидный комплекс  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$  построен несколько необычно: это полимер со спиральной структурой, причем координационное число меди равно 3, а атомы углерода и азота, связанные с атомом меди, лежат с ним почти в одной плоскости (рис. 29.И.1). Однозарядные ионы серебра и золота не образуют полимерных структур, а построены в виде  $[\text{NC}-\text{M}-\text{CN}]^-$ .

Ацетиленовые комплексы одновалентной меди образуются довольно легко. Так, хлорид меди (I) в концентрированной соляной кислоте поглощает ацетилен, образуя бесцветные соединения состава  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  и  $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2]^-$ . В нейтральном растворе хлорида калия можно получить хорошо растворимое соединение  $\text{K}_2[\text{Cu}_2\text{C}_2(\text{CuCl})_4]$ . Такие растворы обладают способностью катализировать превращение ацетилена в винилацетилен (в концентрированном растворе

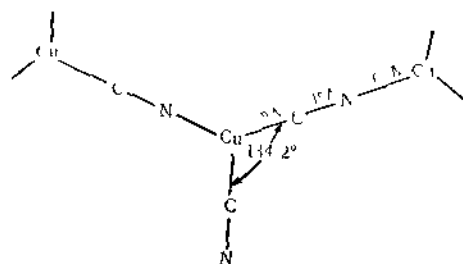
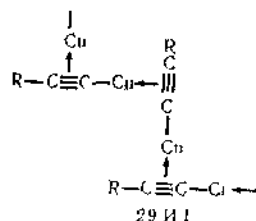


Рис 29 И 1 Участок спиральной цепи в кристалле  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ .

хлорида щелочных металлов) или в винилхлорид (в концентрированной  $\text{HCl}$ ), а также реакцию ацетилена с цианистым водородом, в результате которой образуется акрилонитрил.

При взаимодействии растворов аммино-комплексов меди(I) с производными ацетилена, содержащими группу  $\text{HC} \equiv \text{C}-$ , образуются желтые или красные осадки, нерастворимые в тех растворителях, с которыми они не вступают в реакцию. Ацетилен количественно образует соединение  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Термическую устойчивость и низкую растворимость таких алкиновых производных объясняют их полимерным характером, обусловленным образованием  $\pi$ -связей (структура 29.И 1).



Метилацетирид меди растворяется в толуоле в присутствии триэтилфосфина с образованием комплекса  $[\text{Et}_3\text{PCuCu} \equiv \text{CMe}]_n$ , который, по-видимому, также является циклическим полимером.

Олефины образуют с медью(I) менее устойчивые комплексы, чем с серебром. Так,  $\text{CuCl}$  поглощает этилен и другие oleфины под дав-

лением, но образующиеся продукты имеют высокую упругость диссоциации.

**Комплексы с окисью углерода и другие.** Аммины меди(I) или хлорокупраты(I) поглощают окись углерода с образованием бесцветных растворов, из которых можно получить кристаллический димер  $[\text{CuCOCl}_2]_2$ , содержащий в качестве мостиковых групп атомы хлора.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  количественно поглощает  $\text{CO}$ , которую можно регенерировать подкислением раствора.

Замещенные фосфины, арсины и сульфиды образуют с  $\text{Cu(I)}$  устойчивые комплексы, особенно с ионами  $\text{I}^-$ . Комплексы с алкилфосфинами представляют собой тетрамеры  $[\text{R}_3\text{PCuI}]_4$ , растворимые в органических растворителях, атомы меди занимают вершины тетраэдра и находятся в тетраэдрическом окружении из атомов иода, расположенных на его гранях. Если анион не является комплексообразователем, то образуются катионы с координационным числом 4, например  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{CuI}]^+\text{ClO}_4^-$ .

Другую группу полимерных комплексов меди(I) составляют ди-тиокарбаматы  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_n$ . При  $\text{R}=\text{CH}_3$  степень полимеризации, по видимому, довольно велика, а в случае  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  образуются тетрамеры, содержащие, как показал рентгеноструктурный анализ, почти правильные тетраэдры  $\text{Cu}_4$  [2]. Расстояния  $\text{Cu}-\text{Cu}$ , в среднем составляющие 2,71 Å, являются укороченными, что свидетельствует о сильном взаимодействии металл — металл, благодаря чему данное соединение можно отнести к числу кластеров (см. стр. 43).

Довольно неустойчивые алкилы меди(I) можно получить при действии реактива Гриньяра или алкила лития на галогениды меди(I). Метилмедь(I) представляет собой полимерное твердое вещество желтого цвета, которое разлагается в кипящем эфире и взрывается в сухом состоянии. Фенилмедь устойчива до  $\sim 80^\circ$ .

### 29.И.3. Соединения меди(II)

Двухзарядный положительный ион меди является ее наиболее распространенным состоянием. Большинство соединений одновалентной меди очень легко окисляется в соединения двухвалентной меди, но дальнейшее окисление до  $\text{Cu}^{III}$  затруднено. Химия водных растворов иона  $\text{Cu}^{2+}$  весьма обширна, так как наряду с большой группой комплексов меди известно множество растворимых в воде солей с разными анионами.

**Стереохимия.** Как уже отмечалось выше (стр. 73), на примере иона  $\text{Cu}^{2+}$  с конфигурацией  $d^9$  можно наглядно продемонстрировать эффект Яна — Теллера. Для иона  $d^9$  в предположительно октаэдрическом окружении должно наблюдаться заметное искажение струк-

туры, что подтверждается в случае  $\text{Cu}^{II}$  многочисленными экспериментальными данными. Некоторые примеры приведены в табл. 29.И.2. Соединения  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuF}_2$  и  $\text{CsCuCl}_3$  имеют структуру ис-

Таблица 29. И 2

Межатомные расстояния в некоторых координационных полиэдрах двухвалентной меди

Соединение	Расстояние, Å
$\text{CuCl}_2$	$1\text{Cl}-2,30$ , $2\text{Cl}-2,95$
$\text{CsCuCl}_3$	$4\text{Cl}-2,30$ , $2\text{Cl}-2,65$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{O}-2,01$ , $2\text{Cl}-2,31$ , $2\text{Cl}-2,98$
$\text{CuBr}_2$	$4\text{Br}-2,40$ , $2\text{Br}-3,18$
$\text{CuF}_2$	$4\text{F}-1,93$ , $2\text{F}-2,27$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4\text{N}-2,05$ ; $1\text{O}-2,59$ , $1\text{O}-3,37$
$\text{K}_2\text{CuF}_4$	$2\text{F}-1,95$ ; $4\text{F}-2,08$

каженных кубов, в которых ионы  $\text{Cu}^{II}$  находятся в центре искаженных октаэдров. Во всех случаях искажение носит одинаковый характер: два *транс*-расстояния металл — лиганд увеличены по сравнению с четырьмя другими. Аналогичные соединения, содержащие ионы металлов, которые не обнаруживают эффекта Яна — Теллера (например,  $\text{Ni}^{II}$  или  $\text{Zn}^{II}$ ), имеют кубическую структуру, в которой атомы металлов окружены правильными октаэдрами. Интересно отметить, что в двух соединениях с хлором, приведенных в таблице, четыре короткие связи имеют одинаковую длину, в то время как длинные связи сильно отличаются от них. На примере других соединений также видно, что короткие связи имеют постоянную длину, соответствующую как бы «радиусу» иона  $\text{Cu}^{II}$  в этих направлениях, а длинные либо незначительно, либо существенно превышают длину коротких связей. Теоретически это можно ожидать, поскольку степень искажения зависит от многих факторов, действующих в каждом отдельном соединении. Так, можно полагать, что квадратная координация, обнаруженная в  $\text{CuO}$  и многих комплексах  $\text{Cu}^{II}$ , является предельным случаем октаэдра, искаженного в результате эффекта Яна — Теллера, а не новым типом координации.

В соединении  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  (а также в нескольких соединениях состава  $\text{M}(\text{CuF}_3)_2$ ) каждый ион  $\text{Cu}^{II}$  окружен шестью ионами  $\text{F}^-$  в форме октаэдра, сплюсненного вдоль одной оси. Выполненные расчеты показывают, что искажение такого типа могло возникнуть только в результате эффекта Яна — Теллера, но все-таки данный случай остается не до конца ясным, поскольку природа кристаллической струк-

туры такова, что и в отсутствие эффекта Яна — Теллера правильные октаэдры не могли бы образоваться.

Наряду с большой группой тетрагонально искаженных октаэдрических комплексов  $\text{Cu}^{II}$ , в которых отмечается явление «сращивания» квадратных плоскостей, известны примеры соединений с другой стереохимией, среди которых наиболее распространенной конфигурацией является искаженный тетраэдр. Соединения  $\text{M}_2\text{CuX}_4$  (где  $\text{M}^+$  — одновалентный катион, а  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) содержат неплос-

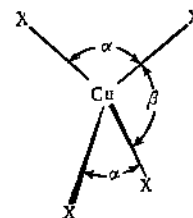


Рис 29 И 2 Сплюснутая тетраэдрическая структура иона  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  в соли  $\text{C}_2\text{CuX}_4$ ,  $\alpha > \beta$

кие ионы  $\text{CuX}_4^{2-}$ , если катионы имеют больший радиус. Так, решетка  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$  построена из плоских ионов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  [13], а  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  [14], так же как еще несколько солей с катионами большего радиуса, содержат ионы  $\text{CuX}_4^{2-}$ , имеющие форму сплюснутых тетраэдров, как показано на рис 29 И.2. Причины искажения тетраэдра не вполне понятны. Если ион  $d^9$  в тетраэдрическом поле и обнаруживает эффект Яна — Теллера, то, с другой стороны, большая величина константы спин-орбитального взаимодействия в случае меди может вызвать такое расщепление основного состояния ( $T_2$ ), которое было бы достаточным для компенсации эффекта Яна — Теллера. По-видимому, два указанных возмущения — электронно-колебательное взаимодействие Яна — Теллера и спин-орбитальное расщепление — имеют сравнимые величины. В результате это настолько затрудняет расчеты, что теоретики до сих пор не могут дать определенного ответа на поставленный вопрос.

Известно много других соединений с конфигурацией искаженного тетраэдра, для которых можно предположить, что тетраэдрическое окружение в той или иной степени определяется стерическими свойствами лигандов. В шпинели  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  предпочтительная склонность ионов  $\text{Cr}^{III}$  занимать октаэдрические пустоты настолько сильно выражена, что у ионов меди нет другой возможности, как занимать тетраэдрические пустоты [5]. В полимерном имидазольном комплексе  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_2$  приблизительно тетраэдрическое расположение лигандов [5] искажается в результате стерических взаимодействий между ними. Отталкивание лигандов, безусловно, имеет зна-



чение и в случае комплексов бис-(N-R-салицилальдиминато)Cu(II), имеющих форму искаженных тетраэдров, где R — изопропильная или втор-бутильная группа [7], поскольку некоторые аналогичные комплексы с менее объемными заместителями при атоме азота имеют плоское строение.

Было показано, что тетраэдрическая конфигурация встречается и у некоторых комплексов типа  $\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{X}_2$ , но подробности строения не известны [8].

Наконец, существует большая группа комплексов  $\text{Cu}^{II}$  с координационным числом пять. Для них известны два типа конфигурации — тригональная бипирамида и квадратная пирамида, причем последняя является более распространенной.

Конфигурации тригональной бипирамиды, по-видимому, имеют  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}_2$  и  $[\text{Cu}(\text{dipy})_2]\text{I}$ , причем имеющиеся данные для последнего соединения отличаются наибольшей точностью [9].

Конфигурация квадратной пирамиды найдена для пикрата диацетилацетонатомеди(II) [10] и очень часто наблюдается у аддуктов соединений типа бисацетилацетонатомеди(II) [10] и биссалицилальдиминатомеди(II) [11a] с пиридином и другими основаниями. Такое же строение имеет комплекс меди(II) с  $\beta$ -аланил-L-гистидином, который является моделью взаимодействия металл — белок [11b].

В виде квадратной бипирамиды построены кристаллы диметилглиоксиматомеди(II), которые в отличие от  $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$  растворимы в воде. В случае комплекса меди хелатные кольца неплоские, и атом кислорода лиганда в одной молекуле  $\text{Cu}(\text{ДМГ})_2$  занимает пятую вакансию при атоме меди в другой половине димера; соответственно появляются две свободные группы OH. Комплекс бис(N, N'-ди-n-пропилдитиокарбамато)меди(II) имеет аналогичное строение, но с двумя мостиковыми атомами серы. Можно указать много других примеров кристаллических димерных соединений меди с кислородными мостиками, например N, N'-салицилденэтилендиимин-медь и ацетилацетонмоно(o-оксанилат)медь.

**Спектры и магнитные свойства.** Так как соединения  $\text{Cu}^{II}$  имеют конфигурацию искаженных октаэдров или квадратов, подробная интерпретация их электронных спектров затруднительна. Все соединения и комплексы  $\text{Cu}^{II}$  окрашены в голубой или зеленый цвет. Исключения обусловлены сильным поглощением в ультрафиолетовой области — полосами переноса заряда, которые имеют «хвосты» в голубой части видимого спектра и тем самым вызывают появление красной или коричневой окраски. Голубой или зеленый цвет обусловлен полосой поглощения в области 600—900 нм. Однако подробное изучение этих несколько асимметричных полос в спектрах различных комплексов и солей показало, что они появляются в результате наложения, по крайней мере двух, а скорее всего трех

или четырех симметричных полос. Выше уже было отмечено (стр. 55), что тетрагональное искажение расщепляет  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -уровни, в результате чего можно ожидать появления не одного, а трех  $d-d$ -переходов у  $\text{Cu}^{II}$  в его комплексах. Остается некоторая неопределенность относительно того, все ли эти полосы поглощения присутствуют в действительности под той огибающей, которая наблюдается, но если это так (а таково мнение некоторых исследователей), то схема расщепления должна быть аналогичной схеме рис. 26.7, за исключением того, что уровень  $d_{xy}$  располагается ближе к  $d_{z^2}$  и к паре  $(d_{zx}, d_{yz})$ . Тогда, поскольку можно условно считать, что  $\text{Cu}^{II}$  имеет один позитрон (см. стр. 64), эта диаграмма может быть обращена. На основании диаграммы видно, что в спектре следует ожидать появления трех близких полос, обусловленных следующими переходами позитрона:

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &\rightarrow d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} &\rightarrow d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} &\rightarrow (d_{zx}, d_{yz}) \end{aligned}$$

Однако не исключена возможность того, что наблюдаемое поглощение состоит только из одной или двух полос, а, скажем, переход  $d_{x^2-y^2} \rightarrow (d_{zx}, d_{yz})$  смещен в ультрафиолетовую область, где его можно не заметить. В случае комплексов с более низкой симметрией, чем кубическая (т. е. построенных в виде правильных октаэдров и тетраэдров), однозначное отнесение в спектре может оказаться весьма затруднительным. Вот почему, несмотря на значительные усилия [12], в спектрах комплексов меди(II) остается много неизвестностей.

С точки зрения магнитных свойств комплексы меди(II) можно разделить на два больших класса. Первые отличаются тем, что их магнитные моменты не зависят от температуры и составляют 1,75—2,20  $\mu_B$ . Это в основном одноядерные комплексы, в которых неспаренные электроны, принадлежащие разным ионам меди, сильно не взаимодействуют. Несмотря на то что теоретически должна существовать некоторая связь между величиной орбитальной составляющей и геометрией окружения, практически, по-видимому, вследствие искажения структуры и других факторов, например ковалентного характера связи, как правило, моменты составляют 1,9—2,1  $\mu_B$ . Ко второму классу относят соединения [13], магнитные моменты которых существенно ниже чисто спиновых значений и зависят от температуры. Это соединения, содержащие пары ионов  $\text{Cu}^{II}$ , которые удерживаются вместе, как правило, карбоксилат-анионами. Известен уже по крайней мере один пример диамагнитного димера, где электроны двух ионов  $\text{Cu}^{II}$  спарены. Некоторые такие димерные комплексы, аномальные в магнитном отношении, в дальнейшем будут рассмотрены подробнее.



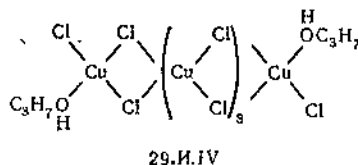
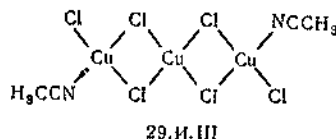
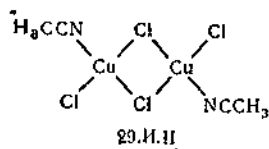
ЭПР-спектры плоских бисхелатных соединений, например ацетилацетоната меди(II), показали, что типичным для них является наличие двух сильно различающихся значений  $g$ -фактора, хотя в принципе можно было ожидать, что все три значения будут разными. Обычно  $g_{\parallel} = 2,20-2,35$  и  $g_{\perp} = 2,05-2,10$   $\mu_B$ .

**Оксид и гидрооксид меди(II).** При нагревании нитрата меди(II) или других оксо-солей образуется черная кристаллическая оксид меди(II). Выше  $800^{\circ}$  она неустойчива: разлагается на оксид меди(I) и кислород и легко восстанавливается до металла водородом или оксидом углерода при  $\sim 250^{\circ}$ .

**Гидрооксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$**  получают в виде голубого объемистого осадка при добавлении гидрооксидов щелочных металлов к растворам солей меди(II); ее можно получить также в виде кристаллов. При нагревании в водном растворе гидрооксид дегидратируется до оксид. Она растворяется в кислотах средней силы и благодаря амфотерному характеру в концентрированных гидрооксидах щелочных металлов с образованием анионов темно-голубого цвета. Считают, что они отвечают формуле  $[\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}]^{2-}$ . В аммиачном растворе образуется темно-голубой тетраамминовый комплекс.

**Галогениды меди и галогенидные комплексы.** *Фторид* меди бесцветен и имеет искаженную решетку рутила. В противоположность ему *желтый хлорид* и почти черный *бромид* образуют слоистые решетки, построенные из цепей с атомами галогенов в качестве мостиков, причем медь оказывается в квадратной координации. В отличие от некоторых других полимерных галогенидов, например  $\text{PdCl}_2$ , упаковка цепей хлорида и бромида меди такова, что два атома галогена из одной цепи попадают в «дальние» по отношению к атомам меди октаэдрические пустоты других цепей. Хлорид и бромид легко растворяются в воде (из водных растворов их можно выделить в виде кристаллогидратов), а также в органических растворителях донорного характера, например в ацетоне, спирте или пиридине.

Выше уже упоминалось о существовании комплексов с галогенами как тетрагональных (т. е. квадратных или тетрагонально



искаженных октаэдрических), так и имеющих форму искаженных тетраэдров. Кроме того, был обнаружен интересный тип низкополимерных комплексов, представленный схематически формулами 29.II—29.IV [14].

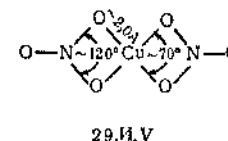
По-видимому, можно указать на следующую связь структуры с окраской хлорокупратных(II) комплексов [3]:

простой плоский ион  $\text{CuCl}_2^-$  [как в  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ ] — желтый;

искаженный тетраэдр — оранжевый;

полимеры  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2^-)$  или полимеры с большей степенью полимеризации типа 29.II—29.IV — темно-красные.

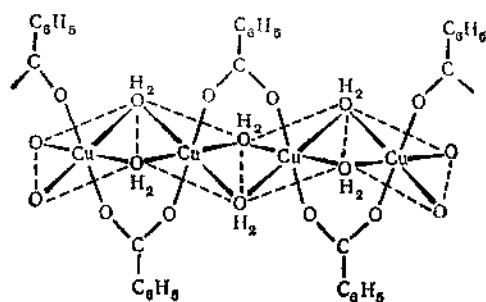
**Соли меди(II) и оксо-кислот.** Вероятно, самой распространенной солью двухвалентной меди является гидратированный сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В ней ион  $\text{Cu}^{II}$  имеет обычную координацию — четыре атома кислорода в одной плоскости и атомы кислорода сульфогрупп, расположенные на оси. Дополнительная молекула воды присоединяется водородной связью между вторым атомом кислорода сульфогруппы и молекулой воды в плоскости. Гидратированный нитрат также является распространенной солью, но значительно больший интерес представляет необычный безводный нитрат. Металлическая медь энергично растворяется в этилацетате, содержащем растворенный  $\text{N}_2\text{O}_4$ , и из образующегося раствора выделяются кристаллы соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ; ИК-спектр этой соли свидетельствует о том, что она представляет собой  $[\text{NO}]^+[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]^-$ . При нагревании до  $90^{\circ}$  сольват переходит в безводную соль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  голубого цвета, которая возгоняется без разложения в вакууме при  $150-200^{\circ}$ . В твердом состоянии известны две формы безводного нитрата, причем обе представляют собой комплексные соединения, в которых ионы  $\text{Cu}^{2+}$  связаны через нитрат-ионы и образуют бесконечную решетку. Однако в газовой фазе присутствуют отдельные молекулы, структура которых соответствует формуле 29.IV [15]. Правда, неизвестно, является ли молекула совершенно плоской.



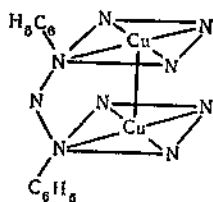
Некоторые карбоксилаты меди представляют собой димеры либо в кристаллическом состоянии, либо в растворе, а иногда и в том и в другом случае. Так, ацетат  $[\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическом состоянии является димером, а в растворе частично диссоциирует [16a]; монохлороацетат сохраняет димерную структуру также и в растворе. Магнитные исследования показали, что в этих димерах происходит значительное замораживание спинового момента иона

меди(II) [166]. В молекуле ацетата, имеющего точно такое же строение, как и у его аналога с  $\text{Cr}^{III}$  (см. стр. 232), каждый атом металла окружен четырьмя атомами кислорода из мостиковых ацетатных групп, образующими плоский квадрат или близкую к нему структуру. Каждый атом меди связан с атомом кислорода из молекулы воды, и расстояние  $\text{Cu}—\text{O}$  составляет всего лишь 2,64 Å. Молекулы воды можно заменить другими донорами типа аминов или окиси фосфина без какого-либо значительного изменения [17] структуры. Таким образом, каждый атом меди оказывается в обычной для него координации искаженного октаэдра. Атомы металла расположены так близко, что становится возможным боковое перекрывание орбиталей  $3d_{xy}$ ; такой тип взаимодействия металл — металл называется  $\delta$ -связью. В противоположность ацетату меди гидратированные и безводные формиаты и бензоаты имеют полимерное строение с карбоксилатными группами в качестве мостиков.  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  тригидрат обладает нормальным магнитным моментом 1,87  $\mu_B$  при 25°. В кристаллическом состоянии имеются линейные цепи  $[\text{CuO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_x$  (структура 29.I.VI), между которыми помещаются гидратированные бензоат-ионы [18] по типу сэндвичевых структур.

Соединение  $\text{Cu}^{II}$  с диазоаминобензолом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}—\text{N}=\text{N}—\text{C}_6\text{H}_5$  также является димером с мостиковой группой, приведенной на схеме 29.I.VII. Эта молекула диамагнитна, поскольку при образовании связи металл — металл происходит полное спаривание электронов.



29.I.VI



29.I.VII

**Химия водных растворов.** Большинство солей меди(II) легко растворяется в воде с образованием гексаquo-иона, формулу которого можно записать в виде  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , имея в виду что две молекулы воды находятся на большем расстоянии от атома металла, чем остальные четыре. При добавлении лигандов к водным растворам молекулы воды могут последовательно замещаться другими моле-

кулами. Так, с  $\text{NH}_3$  легко образуются соединения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , ...,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , но введение пятой и шестой молекулы аммиака затруднено. В водном растворе вообще не образуется заметного количества комплекса с шестью молекулами  $\text{NH}_3$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  можно получить только в жидком аммиаке. Причина такого необычного поведения связана с эффектом Яна — Теллера. В результате этого эффекта ион меди(II) слабо связан с пятым и шестым лигандом, даже если это молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Если еще учесть уменьшение ступенчатых констант образования (стр. 181, ч. 1),

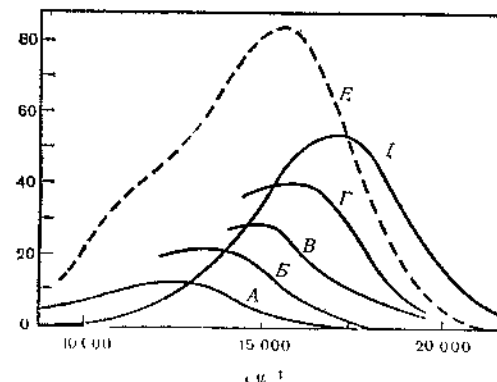


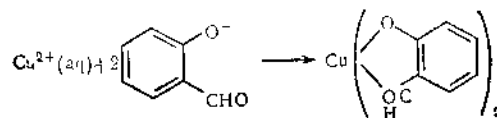
Рис. 29.3. Спектры поглощения  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (A) и амминов в 2M нитрате аммония при 25°,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (B),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (C),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (D),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (E) и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (F).

то естественно, константы  $K_5$  и  $K_6$  окажутся довольно малыми. Аналогичным образом в случае комплексов с этилендиамином было установлено, что  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  образуются легко, а  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  только при очень высоких концентрациях этилендиамина. Известно много других комплексов  $\text{Cu}^{II}$  с аминами, которые имеют значительно более интенсивную голубую окраску, чем гексаquo-ион. Это объясняется тем, что амины создают более сильное поле лигандов, которое вызывает смещение полосы поглощения из далекой красной в среднюю красную область спектра. Так, у гексаquo-иона максимум поглощения наблюдается при  $\sim 800$  нм, а у  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  он лежит в области  $\sim 600$  нм, как показано на рис. 20.I.3. Следует также отметить, что введение пятой молекулы аммиака вызывает смещение максимума поглощения в противоположную сторону, что еще раз указывает на более слабую связь пятой молекулы с атомом металла.

Галогенидные комплексы также образуются при добавлении  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{LiCl}$  или  $\text{LiBr}$  к водным растворам  $\text{Cu}^{II}$ . Окраска этих

комплексов изменяется от зеленой до коричневой, а при добавлении катионов с большим радиусом, например  $\text{Cs}^+$  или  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ , можно выделить желтые или коричневые кристаллические соли  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ . Эти соли, как отмечалось выше, имеют структуру сплюснутых тетраэдров.

Добавляя к водным растворам  $\text{Cu}^{II}$  различные лиганды, можно получить много других комплексов. Если лиганды образуют нейтральные, нерастворимые в воде комплексы, как в приведенном ниже уравнении

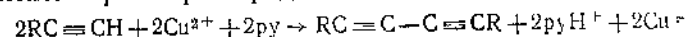


то комплексы выпадают в осадок и их можно очистить перекристаллизацией из органических растворителей. Еще один пример соединений указанного типа — это комплекс бис(ацетилацетонато)-меди(II).

Большую группу комплексов, часто довольно сложных, образуют лиганды, которые координируются через атом кислорода. Например, природа хорошо известного голубого раствора, образующегося при добавлении тартрата к раствору  $\text{Cu}^{2+}$  (фелингова жидкость), до сих пор не установлена, но, по-видимому, не вызывает сомнения то, что в растворе образуются многоядерные комплексы. Оксалат-ион, глицерин и разные тио-соединения также образуют комплексные соединения с двухвалентной медью. Так, при добавлении оксалата калия к раствору сульфата меди получается кристаллическое соединение  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с хелатными атомами кислорода из оксалатных групп, лежащими в одной плоскости, и двумя атомами кислорода из молекул воды на оси, перпендикулярной к этой плоскости.

В заключение следует отметить, что комплексный ион меди(II) имеет очень большое значение в качестве катализатора многих окислительных и других процессов, уступая по важности, вероятно, только железу; пара  $\text{Cu}^I-\text{Cu}^{II}$  участвует во многих окислительно-восстановительных циклах. Медь входит в состав нескольких ферментов, например фенолазы, а в виде  $\text{Cu}^I$  — в состав гемоцианина [19]. Оба эти белка, содержащие металл, переносят кислород подобно гемоглобину, причем, вероятно, в этом процессе принимают участие соединения типа  $\text{CuO}_2^+$  или  $\text{CuO}_2\text{Cu}^{2+}$ . Сравнительно простая система, состоящая из смеси  $\text{Cu}^{2+}$  — амин —  $\text{H}_2\text{O}_2$ , обладает свойствами фермента фенолазы, т. е. катализирует гидроксирование фенолов в *орто*-положение.

Примером действия ацетата меди(II) не в качестве катализатора, а как реагента может служить реакция окислительной димеризации ацетиленов в растворе пиридина



#### 29.И.4. Соединения меди(III)

Считается доказанным, что  $\text{Cu}^{III}$  может существовать в кристаллических соединениях и в комплексах. Следует отметить, что  $\text{Cu}^{III}$  с конфигурацией  $d^8$  изoeлектронна  $\text{Ni}^{II}$ .

При действии на гидроокись меди(II) гипохлорита щелочного металла  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  растворяется, а из образующегося раствора при подкислении выделяется кислород. Купраты некоторых щелочных и щелочноземельных металлов можно получить, например, нагреванием смеси окислов в атмосфере кислорода.  $\text{KCuO}_2$  — это диамагнитное соединение голубовато-стального цвета; можно предположить, что оно построено в виде плоского квадрата.

При действии фтора на смесь хлоридов калия и меди(II) образуются светло-зеленые кристаллы парамагнитного соединения  $\text{K}_3\text{CuF}_6$  с магнитным моментом, равным 2,8  $\mu_B$ .

При окислении щелочных растворов двухвалентной меди, содержащих периодаты или теллулаты, гипохлоритом или другими окислителями образуются диамагнитные комплексные соли состава  $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Эти соли являются сильными окислителями и при подкислении выделяют кислород.

#### Литература

- Приведенная ниже литература относится к сравнительно недавним работам по химии соединений первого ряда переходных элементов. Подробные сведения о старых работах можно найти в справочниках Гмелина и Паскаля. Для ознакомления с самыми последними сообщениями рекомендуем Annual Reports of the Chemical Society, London.
- Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бэйлара, ИЛ, 1960.
- Calvin M., Rev. Pure Appl. Chem., 15, 1 (1965).
- Химия координационных соединений марганца с порфиринами.
- Galk J. E., Phillips J. N., Dwyer F. P., Mellor D. P., eds., Chelating Agents and Metal Chelates, Academic Press, New York, 1964.
- Химия координационных пигментов — производных пиррола (рема и др.).
- Ives D. J. G., Principles of the Extraction of Metals, Royal Institute of Chemistry, London, 1960.
- Обсуждаются термодинамические основы процессов.
- Kato M., Jonassen H. B., Fanning J. C., Chem. Rev., 64, 99 (1964).
- Обзор по комплексам меди, имеющим необычные значения магнитных моментов.
- Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.

- Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, 1963.
- Meijer H. J. de L., Janssen M. J., van der Kerk G. J. M., *Studies in Organic Chemistry of Vanadium*, Institut for Organic Chemistry, Utrecht, 1963. Химия соединения со связью ванадий—углерод, катализ реакций полимеризации и т.д.
- Miller J. R., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 133 (1962).  
Широкое сопоставление химии Ni, Pd и Pt.
- Nyholm R. S., Lobe M. I., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **5**, 1 (1963).  
Стабилизация различных окислительных состояний переходных металлов.
- Ремиз И. *Неорганическая химия*. Ч. II «Мир», 1967.
- Schrauzer G. N., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 2 (1961).  
Химия металлоорганических соединений никеля и их роль в катализе.
- Selbin J., *Chem. Rev.*, **65**, 151 (1965).  
Исчерпывающий обзор по кислородным соединениям ванадия(IV).
- Sidgwick N. V., *The Chemical Elements and their Compounds*, Vols. I and II, Oxford University Press, London, 1950.
- Stewart R., *Oxidation Mechanisms; Applications to Organic Chemistry*, Benjamin, New York, 1964.  
Обсуждение механизма окисления органических соединений ионами Cr(VI), Mn(VII),  $UO_2^{+}$  и другими ионами металлов.

## Раздел 29.А

1. Lister R. L., Flengas S. N., *Can. J. Chem.*, **41**, 1548 (1963).
2. Fowles G. W. A., Walton R. A., *J. Chem. Soc.*, 1964, 4330; Clark, R. T. H., *J. Chem. Soc.*, 1965, 5699.
- 3a. Dean P. A. W., Evans D. F., Imperial College, private communication.
- 3b. Margrave J. L., Rice University, private communication.
4. Cox M., Lewis J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.*, 1965, 2840.
5. Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, 1965, 5248.
- 6a. Field B. O., Hardy C. I., *J. Chem. Soc.*, 1963, 5278.
- 6b. Addison C. C., *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 367.
7. Ibbett A., *Nature*, **197**, 686 (1963); Martin R. L., Winter G., *Nature*, **197**, 687 (1963).
- 8a. Bradley D. C., Holloway C. E., *Inorg. Chem.*, **3**, 1163 (1963).
- 8b. Weingarten H., Van Wazer J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 724 (1965).
9. Woodruff R. J., Marini J. L., Fackler J. P., Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 687 (1963); Cox M., Lewis J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.*, 1964, 6113.
10. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., *J. Chem. Soc.*, 1963, 33.
11. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., Walton R. A., *J. Chem. Soc.*, 1963, 5873; Fowles G. W. A., Walton R. A., *J. Chem. Soc.*, 1965, 4983; Fowles G. W. A., Hoodless R. A., Walton R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 391 (1965).
12. Keen R. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1105 (1962).
13. Clark R. J. H., Lewis J., Machin D. J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.*, 1963, 379; Figgis B. N., Lewis J., Mabbs F., *J. Chem. Soc.*, 1963, 2473.
14. Martin R. L., Winter G., *J. Chem. Soc.*, 1965, 4709.

## Раздел 29.Б

1. Clark R. J. H., Machin D. J., *J. Chem. Soc.*, 1963, 4430.
2. McCarley R. E., Roddy J. W., *Inorg. Chem.*, **3**, 50, 54, 60 (1964).

3. Cavell R. G., Clark H. C., *Inorg. Chem.*, **3**, 1789 (1964).
4. Horner S. M., Tyree S. Y., *Inorg. Chem.*, **3**, 1173 (1964).
5. Howarth O. W., Richards R. E., *J. Chem. Soc.*, 1965, 864; Neumann A. W., Hallada C. J., *Inorg. Chem.*, **3**, 70 (1964); Copley D. B., Banerjee A. K., Tyree S. Y., *Inorg. Chem.*, **4**, 1480 (1965).
6. Evans H. T., Swallow A. G., Barnes W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4209 (1964).
7. Selbin J., Holmes L. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1111 (1962); Horner S. M., Tyree S. Y., Venezky D. L., *Inorg. Chem.*, **1**, 841 (1962).
8. Ballhausen C. J., Gray H. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962); Bernal I., Rieger D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 256 (1963); Evans J. C., *Inorg. Chem.*, **2**, 372 (1963).
9. Carlin R. L., Walker F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2128 (1965).
10. Selbin J., Holmes L. M., Jr., McGlynn S. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1359 (1963).
11. Selbin J., Morpurgo L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 673 (1965).
12. Sathyanarayana D. N., Patel C. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 297 (1965).
13. Bridgland B. E., Fowles G. W. A., Walton R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 383 (1965) and references therein.
14. Newton T. W., Baker F. B., *Inorg. Chem.*, **3**, 569 (1964); Espenson J. H., *Inorg. Chem.*, **4**, 1533 (1965).
15. Nicholls D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1001 (1962).
16. Swinehart J. H., *Inorg. Chem.*, **4**, 1069 (1965).
17. Biermann W. J., Wong W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2510 (1963).
18. Schaefer W. P., *Inorg. Chem.*, **1**, 12 (1962).

## Раздел 29.В

1. Kolaczowski R. W., Plane R. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 323 (1964).
2. Lux H. et al., *Chem. Ber.*, **91**, 2143 (1958); **97**, 503 (1964).
3. Flackler J. P. Jr., Holah D. G., *Inorg. Chem.*, **4**, 954 (1965).
4. Herzog S., Kalies W., *Z. anorg. Chem.*, **329**, 83 (1964).
5. Nyholm R. S., Snow M. S., Stiddard M. H. B., *J. Chem. Soc.*, 1965, 6570.
6. Earnshaw A., Larkworthy L. F., Patel K. S., *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 281.
7. Tracy J. W. et al., *Acta Cryst.*, **14**, 927 (1961); **15**, 460 (1962).
8. Steinfink H., Burns J. H., *Acta Cryst.*, **17**, 823 (1964).
9. Addison C. C., Chapman D. J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 539.
10. Machin D. J., Morris D. F. C., Short E. L., *J. Chem. Soc.*, 1964, 4658.
- 11a. Cook C. M., Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 123 (1963).
- 11b. Hatfield W. E., Fay R. C., Pilger C. E., Piper T. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 265 (1963).
12. Figgis B. N., Robertson G. B., *Nature*, **205**, 694 (1965).
- 13a. Haight G. P., Jr., Richardson D. C., Coburn N. H., *Inorg. Chem.*, **3**, 1777 (1964).
- 13b. Tong J. Y., *Inorg. Chem.*, **3**, 1804 (1964).
14. Glemser O., Roesky H., Hellberg K.-H., *Angew. Chem. (Internat.)*, **2**, 266 (1963).
15. Edwards A. J., *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 205.
16. Johannesen R. B., Kraus H.-L., *Chem. Ber.*, **97**, 2094 (1964).
17. Scholder R., Schwarz H., *Z. anorg. Chem.*, **326**, 1, 11, (1963).
18. Mishra H. C., Symons M. C. R., *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 23.

19. Clark H. C., Sadana Y. N., *Can. J. Chem.*, **42**, 50 (1964).
20. Basi J. S., Bradley D. C., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 305.
21. Goodenough J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience-Wiley, N. Y., 1963.
22. Wilhelmi K. A., Jenssen O., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1415 (1961).
23. Tuck D. G., Walters R. M., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3405.
24. Stomberg R., *Arkiv för Kemi*, **22**, 29 (1964).
25. Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3948.
26. Stomberg R., *Arkiv för Kemi*, **22**, 49 (1964).
27. Fergusson J. J., Williams C. J., Young J. F., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2136.
28. Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5218.

## Раздел 29. Г

- 1a. Richards S., Pederson B., Silverton J. V., Hoard J. L., *Inorg. Chem.*, **3**, 27 (1964).
- 1b. Ciampolini M., Speroni G., *Inorg. Chem.*, **5**, 45 (1966).
2. Graddon D. P., Mockler G. M., Aust., *J. Chem.*, **17**, 1119 (1964).
3. For references see: Dingle R., *Inorg. Chem.*, **4**, 1287 (1965).
4. Roesky H., Glemser O., *Angew. Chem.*, **75**, 920 (1963).
5. Moews P. C., Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 5 (1966).
6. Morosin B., Brathorpe J. B., *Acta Cryst.*, **17**, 705 (1964).
7. Fackler J. P., Jr., Chawla I. D., *Inorg. Chem.*, **3**, 1130 (1964).
8. Fenske R. W., Sweeney C. C., *Inorg. Chem.*, **3**, 1113 (1964).

## Раздел 29. Д

1. Flucke E., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 433 (1964); Duncan J. F., Golding R. M., *Quart. Rev.*, **19**, 36 (1965); Wertheim G. K., Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press, N. Y., 1964.
2. Butler G., Ison H. C. K., *Chem. Comm.*, **1965**, 261.
- 3a. Furlani C., Cervone E., Valenti V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 159 (1963).
- 3b. Donoghue J. T., Drago R. S., *Inorg. Chem.*, **2**, 1158 (1963); Foster D., Goodgame D. M. L., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 268, 454.
4. Corwin A. H., *Chem. and Eng. News*, **1965**, May 31, 36.
5. Baker W. A., Jr., Bobonich H. M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1184 (1964).
6. Засорин Е. З., Рамбиди Н. Г., Акишин П., *ЖКХ*, **4**, 910 (1963).
7. Brady G. W., Robin M. B., Varimbi J., *Inorg. Chem.*, **3**, 1168 (1964).
8. Lind M. D., Hamor M. J., Hamor T. A., Hoard J. L., *Inorg. Chem.*, **3**, 34 (1964).
9. Ginsberg A. P., Robin M. B., *Inorg. Chem.*, **2**, 817 (1963).
10. Robin M. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 337 (1962); Shriver D. F., Shriver S. A., Anderson S. E., *Inorg. Chem.*, **4**, 725 (1965).
11. Ewald A. H., Martin R. L., Ross I. G., White A. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A280**, 235 (1964).
12. Hazeldean G. S. F., Nyholm R. S., Parish R. V., *J. Chem. Soc.*, **1966A**, 162.

## Раздел 29. Е

1. Sacco A., Freni M., *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 1800 (1959).
- 2a. Orioli P. L., Di Vaira M., Sacconi L., *Chem. Comm.*, **1965**, 103, 590; Sacconi L., Orioli P. L., Di Vaira M., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2059 (1965); Ciampolini M. et al., *Inorg. Chem.*, **5**, 41, 45 (1966).

26. Pauling P., Robertson G. B., Rodley G. A., *Nature*, **207**, 73 (1965).
- 3a. Blake A. B., Cotton F. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 5 (1964).
- 3b. Nelson S. M., Shepherd T. M., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3281.
4. Cotton F. A., Elder R. C., *Inorg. Chem.*, **4**, 1145 (1965).
5. Lever A. B. P., Lewis J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2552.
6. Cotton F. A., Weaver D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4189 (1965).
7. Owston P. G., Rowe J. M., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3411.
8. Shaefer W. P., Marsh R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 178 (1966).
9. Vogt L. H., Jr., Faigenbaum H. M., Wiberley S. E., *Chem. Rev.*, **63**, 269 (1963); Connor J. A., Ebsworth E. A. V., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 279 (1964).
- 10a. Kwiatek J., Seyler J. K., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 421, 433 (1965).
- 10b. Vlcek A. A., Basolo F., *Inorg. Chem.*, **5**, 156 (1966).
11. Cotton F. A., Dunne T. G., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 1495 (1964).
12. Cotton F. A., Goodgame D. M. L., Goodgame M., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4690 (1961).
13. Bonnett R., *Chem. Rev.*, **63**, 573 (1963); Pratt J. M., Thorp G., *J. Chem. Soc.*, **1966A**, 187.
14. Cotton F. A., Dunne T. G., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 318 (1965).
15. Maki N., Yamagami M., Itatani H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 514 (1964).
16. Verkade J. G. et al., *Inorg. Chem.*, **4**, 950 (1965) and references therein.

## Раздел 29. Ж

1. Coleman J. S., Petersen H., Jr., Penneman R. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 135 (1965).
- 2a. Ciampolini M. et al., *Inorg. Chem.*, **5**, 35, 45 (1966).
- 2b. Dyer G., Meck D. W., *Inorg. Chem.*, **4**, 1398 (1965) and references therein.
- 3a. Sacconi L., Ciampolini M., Campigli U., *Inorg. Chem.*, **4**, 407 (1965).
- 3b. Goodgame D. M. L., Goodgame M., Cotton F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4161 (1961).
4. Gray H. B., Bailhausen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
- 5a. Higginson W. C. E., Nyburg S. C., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 468 (1964).
- 5b. Nyburg S. C., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 468 (1964).
6. Holt S. L., Jr., Bouchard R. J., Carlin R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 519 (1964).
7. Cotton F. A., Fackler J. P., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2818, 3775 (1961).
8. Venanzi L. M., et al., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4816; **1962**, 693.
9. Hayter R. G., Humiec F. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 1701 (1965).
10. Kilbourn B. T., Powell H. M., Darbyshire J. A. C., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 207.
11. Holm R. H., Swaminathan K., *Inorg. Chem.*, **2**, 181 (1963).  
О взаимопревращениях тетраэдрических и октаэдрических соединений см. также работы: Sacconi L. и др., *Inorg. Chem.*, **4**, 818 (1965); Chakravorty A. и др., *Inorg. Chem.*, **4**, 26 (1965); Nelson S. M., Shepherd T. M., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3284.
- 12a. Eaton D. R., Phillips W. D., Caldwell D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 397 (1963).
- 12b. Eaton D. R., Phillips W. D., *J. Chem. Phys.*, **43**, 392 (1965).

13. Tuomi D., J. Electrochem. Soc., 112, 1 (1965) and references therein.
14. Bade H., Bronger W., Klemm W., Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1124.
15. Jensen K. A., Nygaard B., Pedersen C. T., Acta Chem. Scand., 17, 1126 (1963).
16. Vinal R. S., Reynolds L. T., Inorg. Chem., 3, 1062 (1963).
17. Addison C. C., Johnson B. F. G., Proc. Chem. Soc., 1962, 305.

## Раздел 29.И

1. Truter M. R., Rutherford K. W., J. Chem. Soc., 1962, 1748.
2. Hesse R., Arkiv for Kem., 20, 481 (1963).
3. Willett R. D., J. Chem. Phys., 41, 2243 (1964).
4. Morosin B., Lingafelter E. C., Acta Cryst., 13, 807 (1960).
5. Prince E., Acta Cryst., 10, 554 (1957).
6. Jarvis J. A. J., Wells A. F., Acta Cryst., 13, 1027 (1960).
7. Sacconi L., Ciampolini M., J. Chem. Soc., 1964, 276; Sacconi L., Ciampolini M., Campigli U., Inorg. Chem., 4, 407 (1965).
8. Goodgame D. M. L., Cotton F. A., J. Chem. Soc., 1961, 2298.
9. Barclay G. A., Hoskins B. F., Kennard C. H. L., J. Chem. Soc., 1963, 5691.
10. Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1963, 5399; Gillard R. D. et al., Acta Cryst., 16, A67 (1963).
- 11a. Hall D., Sheat S. V., Waters T. N., Chem. and Ind., 1965, 1428 and references therein.
- 11b. Freeman H. C., Szymanski J. J., Chem. Comm., 1965, 598; Blount J. F., et al., Chem. Comm., 1966, 23.
12. Ferguson J., Belford R. L., Piper T. S., J. Chem. Phys., 37, 1569 (1962); Hatfield W. E., Piper T. S., Inorg. Chem., 3, 841 (1964).
13. Kato M., Jonassen H. B., Fanning J. C., Chem. Rev., 1964, 99.
14. Willett R. D., Rundle R. E., J. Chem. Phys., 40, 838 (1964).
15. La Villa R. E., Bauer S. H., J. Am. Chem. Soc., 85, 3597 (1963).
- 16a. Kochi J. K., Subramian R. V., Inorg. Chem., 4, 1527 (1965).
- 16b. Lewis J. et al., J. Chem. Soc., 1965, 6464; Dubicki L., Inorg. Chem., 5, 93 (1966); Figgis B. N., Martin D. J., Inorg. Chem., 5, 100 (1966); Royer D., Inorg. Chem., 4, 1830 (1965).
17. Barclay G. A., Kennard C. H. L., J. Chem. Soc., 1961, 5244; Kokat E., Martin R. L., Inorg. Chem., 3, 1306 (1964).
18. Inoue M., Kishita M., Kubo M., Inorg. Chem., 4, 626 (1965).
19. См. Kertesz D., Zito R., Ghirelli F. in Hayaishi O., ed., «Oxygenases», Academic Press, London, 1962.

## 30

## ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ РЯДЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### ОБЩЕЕ СРАВНЕНИЕ С ПЕРВЫМ РЯДОМ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Переходные элементы второго и третьего ряда по своим химическим свойствам в общем напоминают элементы соответствующих групп первого ряда переходных элементов, но вместе с тем отличаются от них некоторыми существенными особенностями. Это общее положение можно проиллюстрировать несколькими примерами. Ион  $\text{Co}^{II}$  образует большое число тетраэдрических и октаэдрических комплексов, и в водных растворах для кобальта характерно двухвалентное состояние; родий и иридий довольно редко бывают двухвалентными. Точно так же ион  $\text{Mn}^{2+}$  вполне устойчив, а у Re и Tc состояние окисления II встречается всего лишь в нескольких комплексах. Ион  $\text{Cr}^{III}$  образует множество аминных комплексных катионов, представляющих собой наиболее изученный раздел химии хрома; для молибдена и вольфрама состояние окисления III совершенно нехарактерно, и известно всего лишь несколько примеров довольно неустойчивых комплексов  $\text{Mo}^{III}$  и  $\text{W}^{III}$ . В свою очередь соединения  $\text{Cr}^{VI}$  являются сильными окислителями, и число их сравнительно невелико, в то время как  $\text{Mo}^{VI}$  и  $\text{W}^{VI}$  вполне устойчивы и образуют обширный класс многоядерных оксо-анионов.

Разумеется, это никоим образом не означает, что между тремя рядами переходных элементов вовсе нет никакой аналогии. Так, химия комплексов  $\text{Rh}^{III}$  в общем очень напоминает химию комплексов  $\text{Co}^{III}$ ; здесь, как и во многих других случаях, теория поля лигандов приводит к аналогичным результатам при анализе спектров поглощения комплексов металлов в соответствующих состояниях окисления. Однако в целом между переходными элементами разных рядов наблюдаются вполне определенные и существенные различия.

В табл. 30.1 приведены значения ионизационных потенциалов второго и третьего ряда переходных элементов.

Отметим некоторые важные особенности переходных элементов второго и третьего рядов, которые отличают их от элементов первого ряда.

Таблица 30. 1

Потенциалы ионизации переходных элементов второго и третьего ряда  
(электрон вольты)

элемент	Атомный номер	Первый	Второй	Третий	Четвертый	Пятый	Шестой	Седьмой	Восьмой	Девятый	Десятый
Zr	40	6,95	14,03	21,11	33,99	83	98,8	118	143	163	181
Nb	41	6,77	13,5	28,1	38,3	49,5	103	125	145	172	193
Mo	42	7,18	15,2	27,0	40,5	56	72	125	153	174	204
Tc	43	7,45	15	29	43	59	76	94	162	184	206
Ru	44	7,5	16,4	28,6	46,5	63	81	100	119	194	217
Rh	45	7,7	18,1	31,0	45,6	67	85	105	126	147	228
Pd	46	8,33	19,9	33,4	48,8	66	90	110	132	155	178
Ag	47	7,574	22,0	39,7	52	70	89	116	139	167	187
Hf	72	5,5	14,9	21	31						
Ta	73	6		22,3	33,1	45					
W	74	7,98	14	24,1	35,4	48	61				
Re	75	7,87	13,1	26,0	37,7	51	64	79			
Os	76	8,7	15	25	40	54	68	83	99		
Ir	77	9,2	16	27	39	57	72	88	104	121	
Pt	78	8,96	18,56	28,5	41,1	55	75	92	109	127	146
Au	79	9,223	20,1	30,5	43,5	58	73	96	114	133	153

1. *Радиусы.* За исключением нескольких случаев, радиусы более тяжелых переходных элементов известны не очень точно. Важно отметить, что заполнение  $4f$ -орбиталей сопровождается равномерным уменьшением размера атомов и ионов, называемым *лантанидным сжатием*.

В связи с этим при переходе от второго к третьему ряду переходных элементов, несмотря на увеличение числа электронов и главного квантового числа внешней оболочки, размеры атома почти не возрастают; поэтому в каждой группе периодической системы атомные и ионные радиусы двух более тяжелых атомов почти одинаковы, в то время как размеры соответствующего атома и иона первого ряда переходных элементов значительно меньше (о лантанидном сжатии см. более подробно на стр. 504).

2. *Состояния окисления.* У более тяжелых переходных элементов высшие состояния окисления, как правило, значительно более устойчивы, чем у элементов первого ряда переходных элементов. Так, оксо-анионы Mo, W, Tc и Re в высших валентных состояниях, например  $MoO_4^{2-}$ , не отличаются особой склонностью к переходу в восстановленное состояние, тогда как известные аналогичные соединения переходных элементов первого ряда являются сильными окислителями. У тяжелых элементов часто встречаются такие соединения, как  $RuO_4$ ,  $WCl_6$  или  $PtF_6$ , не имеющие аналогов

среди более легких элементов. С другой стороны, у металлов первого ряда переходных элементов очень важны состояния окисления II и III, для которых известно большое число комплексов и акво-ионов; в химии тяжелых элементов эти состояния окисления не имеют столь большого значения.

3. *Химия водных растворов.* Для тяжелых переходных элементов в низших и средних валентных состояниях акво-ионы либо мало изучены, либо не характерны, некоторые металлы, например Zr, Hf и Re, по-видимому, вообще не образуют простых катионных комплексов. Как правило, в химии водных растворов этих элементов большее значение имеют анионные оксо- или галогенидные комплексы, хотя у некоторых металлов, таких, как Ru, Rh, Pd и Pt, известны также и катионные комплексы.

4. *Магнитные свойства.* Магнитные свойства соединений переходных элементов первого ряда обычно поддаются хотя бы приближенной интерпретации в рамках сравнительно простой теории; зная величину магнитной восприимчивости, для них можно определить число неспаренных электронов, а следовательно, валентное состояние и  $d$ -орбитальную конфигурацию. В случае тяжелых элементов трактовка магнитных свойств значительно сложнее.

Для тяжелых металлов характерно стремление к образованию *низкоспиновых* соединений. Это значит, что в тех состояниях окисления, где элемент имеет нечетное число электронов, чаще всего бывает только один неспаренный электрон; если же электронов четное число, то соединения очень часто диамагнитны. Тенденцию к спариванию электронов можно объяснить двумя основными причинами. Во-первых, вследствие большей протяженности  $4d$ - и  $5d$ -орбиталей по сравнению с  $3d$ -орбиталями находящаяся на них пара электронов будет испытывать меньшее взаимное отталкивание. Во-вторых, под действием лигандов данного типа  $5d$ -орбитали расщепляются сильнее, чем  $4d$ -орбитали; естественно, что расщепление и тех и других орбиталей больше, чем расщепление  $3d$ -орбиталей (см. стр. 70).

В тех случаях, когда соединение имеет неспаренные электроны, интерпретировать значения магнитной восприимчивости не так просто. Например, низкоспиновые октаэдрические комплексы  $Mn^{III}$  и  $Cr^{II}$  имеют конфигурацию  $t_{2g}^4$  и, следовательно, содержат два неспаренных электрона. Магнитный момент у них составляет приблизительно  $3,6 \mu_B$ , что можно объяснить наличием двух неспаренных электронов: чисто спиновое значение момента составляет  $2,83 \mu_B$  плюс некоторый вклад орбитальной составляющей. Однако  $Os^{IV}$  также образует октаэдрические комплексы с конфигурацией  $t_{2g}^4$ , но они обычно имеют магнитный момент порядка  $1,2 \mu_B$ . Конечно, на основании столь малого значения магнитного момента нельзя сделать непосредственный вывод о наличии двух неспаренных эле-



ктронов. Поэтому в старой литературе можно встретить ошибочное утверждение о том, что такие комплексы содержат один неспаренный электрон и осмий в них является не четырехвалентным, а находится в нечетном состоянии окисления.

Подобные трудности возникают и в других случаях; причина этого заключается в более высоком значении константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  тяжелых ионов. На рис. 30.1 показано, как для конфигурации  $d^4$  эффективный магнитный момент зависит

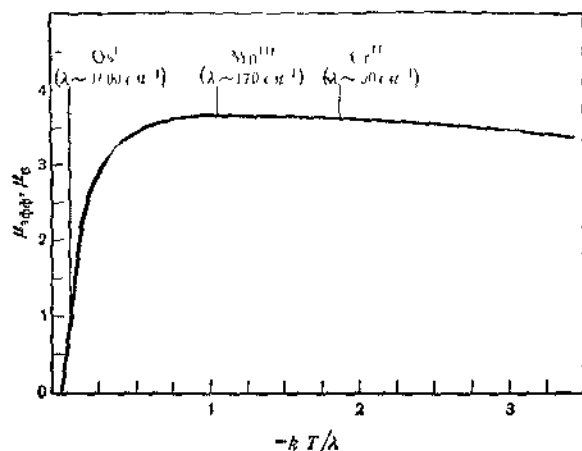


Рис. 30.1. Зависимость величины эффективного магнитного момента от температуры и константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  для  $d^4$ -иона в октаэдрическом координационном окружении.

от отношения величины тепловой энергии  $kT$  к значению константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ . Для  $Mn^{III}$  и  $Cr^{II}$  величина  $\lambda$  сравнительно невелика, и при комнатной температуре ( $kT \sim 200 \text{ см}^{-1}$ ) значения  $kT/\lambda$  для обоих ионов попадают на пологую часть кривой, так что их магнитные свойства оказываются приблизительно одинаковыми. Но для  $Os^{IV}$  константа спин-орбитального взаимодействия примерно на порядок выше, и при комнатной температуре величина  $kT/\lambda$  для него все еще очень мала. Таким образом, при обычных температурах октаэдрические соединения  $Os^{IV}$  должны иметь (и имеют) низкие значения магнитной восприимчивости, сильно зависящие от температуры. Очевидно, если бы можно было измерить магнитный момент соединений  $Os^{IV}$  при достаточно высокой температуре (что обычно невозможно), у них были бы «нормальные» значения моментов; и наоборот, у комплексов  $Mn^{III}$  и  $Cr^{II}$  при очень низких температурах должны быть «аномально низкие» значения магнитных моментов.

Характер кривой, приведенной на рис. 30.1 для конфигурации  $t_{2g}^4$ , определяется следующими особенностями спин-орбитального взаимодействия. Во-первых, спин-орбитальное взаимодействие расщепляет нижнее триплетное состояние так, что в компоненте с низшей энергией спиновый и орбитальный моменты взаимно уничтожают друг друга. Когда  $\lambda$ , а следовательно, и величина расщепления достаточно велики по сравнению с тепловой энергией, бoльшaнoвское распределение систем между различными расщепленными спин-орбитальными компонентами таково, что в низшем состоянии, не вносящем никакого вклада в среднюю величину магнитного момента, находится наибольшее число систем. Конечно, при  $0^\circ \text{K}$  в таком «немагнитном» состоянии окажутся вообще все системы, и вещество будет полностью диамагнитно. Во-вторых, низшее немагнитное состояние взаимодействует с некоторыми высшими состояниями, в связи с чем низший уровень в действительности не является совершенно немагнитным при любой температуре, в области температур, где величина  $kT/\lambda$  много меньше единицы, эффективный магнитный момент изменяется пропорционально корню квадратному из температуры.

Аналогичные трудности возникают в случае ионов  $d^4$  в октаэдрическом поле при больших значениях константы спин-орбитального взаимодействия. Так, если  $\lambda \sim 500$  (например, у  $Zr^{III}$ ), то немагнитное основное состояние, которое возникло из термина  $^2T_{2g}$  под влиянием спин-орбитального взаимодействия, расположено настолько низко, что не зависящая от температуры магнитная восприимчивость соответствует эффективному моменту, равному всего лишь  $\sim 0,8 \mu_B$  при комнатной температуре. Естественно, на основании такой величины момента трудно определить число неспаренных электронов у одного иона.

К сожалению, ограниченность объема данной книги не позволяет более глубоко рассмотреть этот вопрос\*. Следует, однако, обратить внимание на то, что, как показывают приведенные примеры, из-за высоких значений константы спин-орбитального взаимодействия ионы второго и третьего ряда переходных элементов могут иметь при комнатной температуре такие магнитные моменты, на основании которых нельзя простым способом определить число неспаренных электронов. Необходимо измерить восприимчивость магнитно разбавленных образцов в широком интервале температур, а найденные значения эффективного магнитного момента сравнить с данными теоретического расчета, такими, как кривая на рис. 30.1 для низкоспиновой системы  $d^4$ . Подобные осложнения встречаются и в случае других ионов (здесь рассматривается только октаэдриче-

\* Для полного ознакомления с теорией и опытными данными рекомендуем статью Lewis J., Figgis B. N., Progr. Inorg. Chem., 6, 37 (1964).



ская координация):  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  и  $d^9$ . Системы  $d^8$  не проявляют парамагнетизма (если не учитывать парамагнетизм, не зависящий от температуры), так как они имеют конфигурацию  $t_{2g}^6$  и у них нет неспаренных электронов. У систем  $d^3$  магнитный момент совершенно не меняется с температурой независимо от величины  $\lambda$ . Магнитный момент системы  $d^5$  изменяется с температурой только при очень низких значениях  $kT/\lambda$ , и даже в этом случае температурная зависимость довольно слабая, однако вследствие межмолекулярного взаимодействия магнитные свойства таких систем могут усложняться, если вещество не является магнитно разбавленным.

### 30.А. ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Вследствие лантанидного сжатия у Zr и Hf атомные радиусы (соответственно 1,45 и 1,44 Å) и радиусы ионов  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  (соответственно 0,74 и 0,75 Å) практически одинаковы. Поэтому химические свойства обоих элементов очень близки, намного ближе, чем у всех остальных пар родственных элементов.

Таблица 30 А.1

Состояния окисления и стереохимия соединений циркония и гафния

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$Zr^0$	6	Октаэдр (?)	$[Zr(dipr)_6]P$
$Zr^{II}$ , $d^2$	2	?	$ZrCl_2$
$Zr^{III}$ , $Hf^{III}$ , $d^1$	3	?	$ZrCl_3$ , $HfBr_3$
$Zr^{IV}$ , $Hf^{IV}$ , $d^0$	4	Тетраэдр	$ZrCl_4$ (г)
	6	Октаэдр	$Li_2ZrF_6$ , $Zr(acac)_2Cl_2$ , $ZrCl_6^{2-}$ , $ZrCl_4$ (тв)
	7	Пентагональная бипирамида	$Na_3ZrF_7$ , $Na_3HfF_7$
		Как $TaF_7^{2-}$ , стр. 160, ч. 1	$(NH_4)_3ZrF_7$
		См. текст, рис. 30. А. 1	$ZrO_2$ , $HfO_2$ (моноклинная)
	8	Квадратная антипризма	$Zr(acac)_3$ , $[Zr_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^{8+}$ , $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
		Додекаэдр	$[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$ , $[ZrX_4(diares)_2]$

В табл. 30.А 1 приведены данные о состояниях окисления и стереохимии соединений циркония и гафния.

Химия гафния изучена в значительно меньшей степени, чем химия циркония, но во всех известных случаях различия между ними очень невелики. В основном это небольшие различия в растворимости и летучести соединений, а также в отношении к ионному обмену и экстракции растворителями [1].

Наиболее важное отличие этих элементов от титана состоит в том, что низшие состояния окисления у них встречаются крайне редко. Достоверно известно всего лишь несколько соединений, в которых Zr и Hf не являются четырехвалентными. Подобно титану, оба элемента образуют бориды, карбиды, нитриды и т. д. по типу соединений включения, в которых металлу нельзя приписать определенного валентного состояния. Вследствие большего размера атомов их окислы обладают более основными свойствами и химия их водных растворов несколько более обширна, чем у титана, у них встречаются соединения с координационным числом 7 и чаще 8.

#### 30.А.1. Элементы

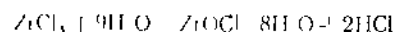
Цирконий широко распространен в земной коре, но концентрирующийся главным образом в виде минералов. Основными его минералами являются *олигоклаз* —  $ZrSiO_4$  и *циркон*  $ZrSiO_4$ . Химическое поведение циркония и гафния тесно связано и в их геохимии, так как гафний обнаружен во всех циркониевых минералах, где его содержание обычно не превышает нескольких процентов от содержания циркония. Разделить эти элементы очень трудно, даже труднее, чем соседние лантаниды; это удается сделать лишь при помощи ионного обмена и экстракции растворителями.

Металлический цирконий, т. пл.  $1855 \pm 15^\circ$ , подобно титану, довольно тверд и устойчив к коррозии; по внешнему виду он напоминает нержавеющую сталь. Его получают по методу Кролля (стр. 208). Металлический гафний, т. пл.  $2222 \pm 30^\circ$ , похож на цирконий. Подобно титану, они почти не поддаются действию кислот и лучше всего растворяются в HF, образующиеся при этом анионные фторидные комплексы важны для стабилизации раствора. При высокой температуре цирконий горит на воздухе, причем с азотом он реагирует быстрее, чем с кислородом, и при этом образуется смесь нитрида, окиси и оксонитрида  $Zr_2ON_2$ .

#### 30.А.2. Соединения циркония и гафния

Галогениды.  $ZrCl_4$  — твердое вещество белого цвета, возгорающееся при  $331^\circ$ ; в парах оно мономерно, а молекулы его построены в виде тетраэдра. Структура его кристаллов точно не известна, хотя есть сведения, что близкие ему по свойствам  $ZrBr_4$  и  $ZrI_4$  имеют ку-

бическую решетку с плотной упаковкой галогенид-ионов и с атомами Zr в октаэдрических пустотах. По химическим свойствам  $ZrCl_4$  напоминает  $TiCl_4$ . Его можно получить хлорированием металла при повышенной температуре, а также хлорированием карбида циркония или смеси  $ZrO_2$  с углем; он дымит во влажном воздухе и энергично гидролизуется водой. При комнатной температуре происходит лишь неполный гидролиз с образованием устойчивого оксохлорида



$ZrCl_4$  способен присоединять такие доноры, как  $POCl_3$  и  $CH_3CN$ , а с ионами  $Cl^-$  образует шестикординатные комплексы.

Гексахлороцирконаты можно получить, добавляя  $CsCl$  или  $RbCl$  к раствору  $ZrCl_4$  в концентрированной  $HCl$ . Ион  $ZrCl_6^{4-}$  неустойчив в растворе, растворы даже в 15 М  $HCl$  содержат некоторое количество оксо-катионов, и из них можно выкристаллизовать оксохлорид.

$ZrCl_4$  может присоединить две молекулы диарсина (так же как  $TiCl_4$ ,  $HfCl_4$  и некоторые другие тетрагалогениды четырехвалентных элементов этой группы), образуя соединение  $ZrCl_4(diars)_2$  с координационным числом 8, построенное в виде додекаэдра [2a]; при этом возникают также комплексы состава 1 : 1, которые, вероятно, являются димерами с октаэдрическим цирконием. К  $ZrCl_4$  могут также присоединяться две молекулы азотсодержащих лигандов, но координационное число циркония в них неизвестно [26].

$ZrF_4$  и  $ZrI_4$  подобны  $ZrCl_4$ . Тетрафторид  $ZrF_4$  — белое кристаллическое вещество, возгорающееся при  $903^\circ$ , в отличие от других галогенидов он нерастворим в донорных растворителях.  $ZrF_4$  имеет восьмикординатную решетку с квадратными антипризмами, соединенными общими атомами фтора. Из растворов в  $HF-HNO_3$  кристаллизуются гидратированные фториды  $ZrF_4 \cdot (1 \text{ или } 3)H_2O$  [3]. Тригидрат имеет восьмикординатную структуру с двумя фторными мостиками:  $(H_2O)_3F_2ZrF_2ZrF_3(H_2O)_3$  [4].

**Оксид циркония и смешанные окислы.** При добавлении щелочи к раствору соли  $Zr^{IV}$  выпадает белый студенистый осадок  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  с переменным содержанием воды [5]; истинной гидроокиси  $Zr(OH)_4$  не существует. При сильном нагревании образуется твердая белая нерастворимая окись  $ZrO_2$ . Это очень тугоплавкое вещество (т. пл.  $2700^\circ$ ), обладающее исключительной устойчивостью к действию кислот и щелочей, а также высокими механическими свойствами; его используют для изготовления тиглей и для облицовки обжиговых печей. Моноклинная окись циркония (бадделит) изоморфна одной из разновидностей  $HfO_2$  и имеет очень нерегулярную структуру, в которой координационное число металла равно семи (рис. 30.А.1). Известно еще две разновидности  $ZrO_2$  с кубической решеткой, в которых металл имеет координационное число восемь.

Известен целый ряд соединений под общим названием «цирконаты». Их получают нагреванием до  $1000-2500^\circ$  оксидов, гидрооксидов, нитратов и т. д. других металлов с аналогичными соединениями циркония. Подобно титанатам, они представляют собой смешанные окислы; отдельный ион цирконата неизвестен.  $CaZrO_3$  изоморфен перовскиту, есть также несколько соединений состава  $M_{1/2}^{II}ZrO_4$  со структурой шпинели.

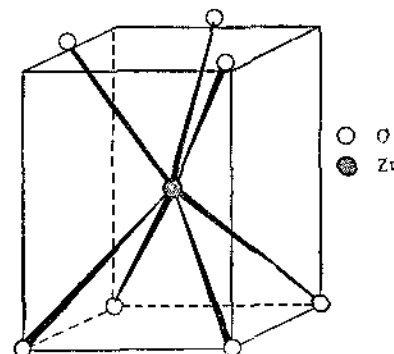


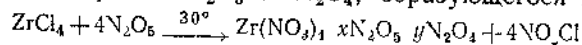
Рис. 30.А.1. Приближенная структура бадделита (моноклинная модификация  $ZrO_2$ ). Расстояния  $Zr-O$  находятся в пределах  $2,04-2,26$  Å, а углы  $O-Zr-O$   $72-91^\circ$ . Следующий ближайший атом кислорода находится на расстоянии  $3,77$  Å от атома  $Zr$ .

**Химия водных растворов и комплексы.**  $ZrO_2$  является более основным окислом, чем  $TiO_2$ , и практически не растворяется в избытке щелочи. Вследствие того что комплексы циркония менее склонны к полному гидролизу, чем соединения титана, химия его водных растворов более обширна. Тем не менее гидролиз все же происходит, и маловероятно, чтобы гидратированные ионы  $Zr^{4+}$  существовали даже в сильноокислых растворах. Гидролизированный ион часто называют «цирконилом» и обозначают символом  $ZrO^{2+}$ . Однако надежных доказательств существования такого иона в растворе и в кристаллическом состоянии очень мало. Наиболее важная соль «цирконила»  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  кристаллизуется из раствора в разбавленной соляной кислоте. Подобно изоморфному ей бромиду, она содержит [6] ион  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ . В этом ионе атомы циркония расположены по углам искаженного квадрата и связаны между собой двумя гидроксильными мостиками. Кроме того, они связаны с четырьмя молекулами воды, так что каждый атом  $Zr$  координирован с восемью атомами кислорода в виде искаженной квадратной антипризмы. О других солях в настоящее время нет рентгеноструктурных данных, но нет также никаких сведений о наличии ионов « $ZrO^{2+}$ » и « $HfO^{2+}$ » в

соединениях типа  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZrO(C_2H_3O_2)_2$ ,  $HfOF_2$  или  $ZrOC_2O_4 \cdot nH_2O$  [7]. В ИК-спектре некоторых соединений обнаружены полосы при  $850-900 \text{ см}^{-1}$ , т. е. в области характеристических колебаний группы  $M=O$ , но, вероятно, эти полосы обусловлены антисимметричными колебаниями группы  $Zr-O-Zr$ .

В кислых растворах ионы  $Zr^{IV}$  полимерны; в 2,8 М НСl в основном содержатся тримеры [8], вероятно, состава  $[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$ , но при понижении кислотности раствора степень полимеризации возрастает и может увеличиться также при старении раствора. Вообще равновесия в таких растворах устанавливаются очень медленно, что затрудняет их изучение. Устойчивая фаза, которая кристаллизуется из хлоридных растворов, представляет собой тетрамер; в концентрированных растворах хлоридов Zr и Hf рентгенографически обнаружены тетрамеры, вероятно, состава  $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ . В 1—2 М хлорной кислоте при концентрации соли циркония до 0,02 М в основном содержатся ионы  $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$  и  $[Zr_4(OH)_4]^{8+}$ ; все известные данные о растворах хлоридов циркония в 0,5—2,5 М НСl и  $HClO_4$  согласуются с предположением о том, что цирконий находится в них в виде тримера и тетрамера.

Более простые соли циркония, по-видимому, лучше всего рассматривать либо как ковалентные молекулы, либо как комплексы, примерами могут служить карбоксилаты  $Zr(OCOR)_4$ , ацетилацетонат [9] и нитрат. Последний, так же как и нитрат титана, получают из комплекса нитрата с  $N_2O_5$  и  $N_2O_4$ , образующегося по реакции



путем его разложения при нагревании.

Нитрат циркония представляет собой бесцветные кристаллы, способные возгораться. Он растворим в воде, но нерастворим в глицероле, хотя и плавит его ядро. Гафний образует только  $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$  [10a]. Известны также нитратные комплексы  $M(NO_3)_6^{2-}$ , но ни для этих ионов, ни для самих нитратов структура не установлена, возможно, нитратные группы являются хелатными [10b].

Сульфатные растворы циркония заметно отличаются от растворов с такими анионами, как  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  или  $ClO_4^-$ . Даже в слабокислых растворах образуются прочные нейтральные или анионные комплексы, и некоторые из них, вероятно, многоядерные. Из 6 М  $H_2SO_4$  удается вырастить кристаллы  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , этот комплекс построен в виде квадратной антипризмы, где каждый атом Zr связан с четырьмя молекулами воды и четырьмя сульфатными группами, играющими роль мостиков, за счет которых образуются бесконечные плоскости [11]. В других условиях получаются основные соли, где с цирконием координированы сульфатные и гидроксо-группы, а также соли типа  $(NH_4)_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$  и  $M_4^I[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$ . Подобно  $Ce^{IV}$ ,  $Pu^{IV}$  и другим аналогичным ионам,  $Zr^{IV}$  образует

нерастворимый иодат, который можно выкристаллизовать из раствора азотной кислоты; кристалл иодата построен в форме антипризмы с мостиковыми группами  $IO_3$  [12]. Изоморфные оксалаты циркония  $Na_4[Zr(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$  и гафния построены в виде додекаэдра [13], хотя теоретически возможны и другие изомеры. При гидролизе и (или) гидратации оксалат-ион отщепляется, и ион  $[Zr(C_2O_4)_3]^{4-}$  быстро подвергается рацемизации [14]. Известны также комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой и другими подобными лигандами [15].

К наиболее изученным комплексным солям  $Zr^{IV}$  относятся галогенсодержащие анионы. В течение долгого времени считали, что в состав солей типа  $M_2^I ZrF_6$  входят октаэдрические ионы  $[ZrF_6]^{2-}$ , аналогичные указанным ионам  $[ZrCl_6]^{2-}$ . Однако оказалось, что  $K_2ZrF_6$  содержит фрагменты  $ZrF_8$ , образующиеся за счет обобществления ионов  $F^-$ , хотя соль  $Li_2ZrF_6$  содержит октаэдрические ионы. В двух соединениях  $Na_2ZrF_7$  и  $Na_3HfF_7$ , по-видимому, содержится ион  $[MF_7]^{3-}$ , имеющий форму пятиугольной бипирамиды (структура типа  $IF_5$ ), тогда как в состав соли  $(NH_4)_3ZrF_7$  входит анион  $[ZrF_7]^{3-}$ , построенный по типу иона  $[TaF_7]^{2-}$  (см. стр. 160, ч. 1). В водном растворе  $[ZrF_7]^{3-}$  полностью диссоциирует, превращаясь в ион  $[ZrF_6]^{2-}$ . Известен ряд соединений состава  $M^{II}ZrF_8$  ( $M = Zr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Ni^{+}$ ), но их структура не изучена. Возможно, они содержат ион  $[ZrF_8]^{4-}$ , но это предположение не доказано.

Низшие состояния окисления. Известны бромиды  $ZrBr_2$  и  $ZrBr_3$ , образующиеся при пропускании смеси  $ZrBr_4$  с  $H_2$  над алюминевой проволокой при  $450^\circ$ , а также иодиды  $ZrI_2$  и  $ZrI_3$ , получаемые при восстановлении  $ZrI_4$  металлическим цирконием. В отличие от  $HfCl_4$  тетрахлорид циркония восстанавливается металлическим Zr при  $\sim 450^\circ$ , давая сравнительно малолетучий  $ZrCl_3$ ;  $HfCl_4$  в подобных условиях возгорается. Дальнейшее восстановление  $ZrCl_3$  цирконием при  $675^\circ$  дает черный  $ZrCl_2$  [16]. Существование  $ZrF_3$ , по-видимому, достоверно доказано. Все эти соединения подробно не изучены, но, вероятно  $ZrCl_3$ ,  $ZrBr_3$ ,  $ZrI_3$  и  $HfI_3$  построены в виде цепей из октаэдров  $MX_6$  и содержат связь металл — металл [17]. О более низких состояниях окисления в водных растворах нет никаких сведений. При восстановлении  $ZrCl_4$  литием в присутствии 2,2'-дипиридила в растворе тетрагидрофурана образуется фиолетовое соединение нульвалентного циркония  $[Zr(dipy)_3]$ .

### 30.Б. НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Эти элементы в ряде случаев проявляют металлические свойства, но в состоянии окисления V они похожи на типичные неметаллы. Они почти не образуют катионов, но известно очень большое

число их анионных соединений. Галогениды и оксогоалогениды (наиболее важные соединения ниобия и тантала), как правило, летучи и легко гидролизуются. Состояния окисления этих элементов и стереохимия их соединений приведены в табл. 30.Б.1

Таблица 30.Б.1  
Состояния окисления и стереохимия соединений ниобия и тантала

Состояния окисления	Число электронов в валентной оболочке	Геометрия	Примеры
Nb <sup>-I</sup> , Ta <sup>-I</sup>	6	Октаэдр (?) π-Комплекс	[M(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (т.ч. H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CO) <sub>4</sub>
Nb <sup>II</sup> , Ta <sup>II</sup> , d <sup>3</sup>	2	?	NbO(?), TaCl <sub>2</sub> (?)
Nb <sup>III</sup> , Ta <sup>III</sup> , d <sup>2</sup>	2	?	MCl <sub>3</sub> , MBr <sub>3</sub>
Nb <sup>IV</sup> , Ta <sup>IV</sup> , d <sup>1</sup>	6	Октаэдр	MO <sub>3</sub> , MX <sub>4</sub> , MCl <sub>4</sub> py <sub>2</sub>
	8	Додекаэдр	NbX <sub>4</sub> (diars) <sub>2</sub>
Nb <sup>V</sup> , Ta <sup>V</sup> , d <sup>0</sup>	5 (?)	?	MF <sub>5</sub> (г)
		Тригональная бипирамида	MCl <sub>5</sub> (пар)
	6	Октаэдр	NaMO <sub>3</sub> (перовскит), NbCl <sub>5</sub> ·OPCl <sub>3</sub> , TaCl <sub>5</sub> ·S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TaF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , NbOCl <sub>3</sub> , M <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> , MCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>
	7	?	TaX <sub>5</sub> (diars)
	7	См. текст, стр. 160, ч. 1	K <sub>2</sub> MF <sub>7</sub> , K <sub>4</sub> NbOF <sub>6</sub>
	8	Квадратная антипризма	Na <sub>3</sub> TaF <sub>8</sub>
	8	?	Nb(группонит) <sup>+</sup> (π(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ), I, III)

### 30.Б.1. Элементы

Ниобий и тантал распространены в природе приблизительно в одинаковой степени и часто находятся в рудах совместно. Обычно они содержатся в виде Fe(NbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(TaO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или в смеси промежуточного состава. Иногда вместо железа в таких соединениях встречается марганец.

Эти элементы разделяют фракционной кристаллизацией фторидных комплексов или фракционной перегонкой пентахлоридов; соли галогенидных комплексов со щелочными металлами можно использовать в качестве электролитов для электролитического выделения металлических ниобия и тантала. Это блестящие тугоплавкие металлы (т. пл. Nb 1950°, Ta 3010°), очень устойчивые по отношению к кислотам. Лучшие всего они растворяются в смеси азотной и фтороводородной кислот, переходя в раствор в виде фторидных комплек-

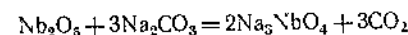
сов. Оба металла медленно разрушаются расплавленными щелочами и при повышенной температуре реагируют с различными неметаллами.

### 30.Б.2. Пятивалентные ниобий и тантал

**Соединения с кислородом.** Окислы Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> представляют собой белые порошкообразные вещества, получаемые обезвоживанием гидратированных окисей (так называемой «ниобиевой» и «танталовой» кислот), а также прокаливанием с другими элементами (например, с серой или углеродом), которые удаляются при окислении избытком кислорода, кроме того, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> можно получить непосредственно нагреванием металла с кислородом.

Это плотные, сравнительно инертные вещества, которые удается перевести в водный раствор либо после сплавления с сильным сульфатом, карбонатом или гидроокисью щелочного металла, либо обработкой концентрированной фтороводородной кислотой. Они не подвергаются действию других кислот.

В результате сплавления Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с избытком карбоната натрия образуется так называемый ортониобат натрия



Окись тантала (V) реагирует медленнее, но точно таким же образом. Формулы ниобата и танталата установлены на основании количества выделенного CO<sub>2</sub>. После выщелачивания карбонатного плава водой остается нерастворимое вещество, которое представляет собой не ортониобат, а метаниобат NaNbO<sub>3</sub> со структурой перовскита (стр. 69, ч. 1). Известны также метаниобаты железа, марганца и других двухвалентных металлов состава M(NbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Все эти соединения не являются истинными ниобатами (в том смысле, что в них нет отдельных «ниобат»-ионов); в действительности это смешанные окислы [1]. Для тантала известны аналогичные смешанные окислы, построенные по типу перовскита, а также смешанные окислы со структурой вольфрамовой бронзы [2] (стр. 362).

В водном растворе ниобий и тантал образуют полимерные оксоанионы, во многом похожие на полимерные анионы Mo и W, которые будут рассмотрены в дальнейшем (стр. 364). Недавно был подробно изучен [3—5] полианион-танталат, существующий и в кристаллических солях, и в растворе. Получены сведения о существовании анионов H<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>6-</sup>, HNb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>7-</sup> и Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup> и для них определены приближенные значения констант кислотности [6.]

Из водного экстракта плава Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с KOH этанол осаждает вещество, которое после перекристаллизации из разбавленного раствора KOH имеет состав K<sub>8</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>19</sub>·16H<sub>2</sub>O. Судя по данным рентгено-

структурного анализа, эта соль содержит отдельные ионы  $Ta_6O_{19}^{3-}$ . Каждый атом тантала окружен октаэдром из атомов кислорода; шесть октаэдров упакованы так, что они образуют большой октаэдр, составленный из атомов тантала (рис. 30.Б.1). Почти такой же ион существует и в водных щелочных растворах, где он в отличие от полианионов Mo и W не подвергается денолимеризации. Предлагаемый анион с высоким зарядом  $Ta_6O_{19}^{3-}$  и тетраэдрический анион

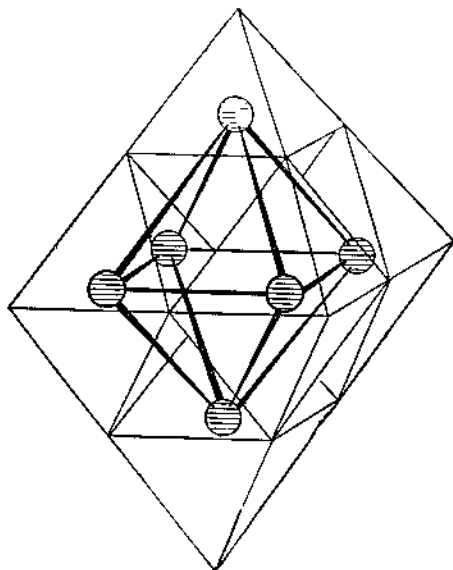


Рис. 30.Б.1 Структура иона  $Ta_6O_{19}^{3-}$ . Все шесть октаэдров имеют одну общую вершину, в которой находится центральный атом кислорода (из работы [3]).

$TaO_4^{3-}$  сравнительно неустойчивы. Малая склонность  $Ta_6O_{19}^{3-}$  к протонированию с образованием  $HTa_6O_{19}^{2-}$ , а также наличие в ИК-спектре полосы в области  $950\text{ см}^{-1}$  позволяют полагать, что периферические атомы кислорода связаны с атомами тантала кратными связями. В подкисленных растворах полианионы Nb и Ta распадаются с образованием гидратированной пятиокиси.

Гидратированные пятиокиси можно также получить в виде студенистого белого осадка при обработке галогенидов  $Nb^V$  и  $Ta^V$  водой. Они растворяются во фтористоводородной кислоте или в растворе щелочи.

**Фториды и фторидные комплексы.** Пентафториды получают непосредственным фторированием металлов, пятиокисей или пентахлоридов. Оба пентафторида — летучие белые твердые вещества

( $NbF_5$ , т. пл.  $80^\circ$ , т. кип.  $235^\circ$ ;  $TaF_5$ , т. пл.  $95^\circ$ , т. кип.  $229^\circ$ ); в жидком состоянии и в парах они бесцветны. Твердые пентафториды имеют тетрамерную структуру, приведенную на рис. 30.Б.2; в жидком состоянии они также, по-видимому, полимерны.

$TaF_5$  взаимодействует с  $SiO_2$  при высокой температуре, образуя  $TaOF_3$ ; известны также оксофториды ниобия [7].

Металлы и пятиокиси растворяются в водной HF с образованием фторидных комплексов; их состав в значительной степени зависит от условий проведения реакции. При добавлении CsF к раствору

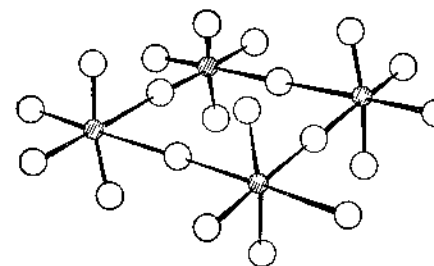
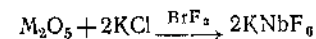


Рис. 30.Б.2 Тетрамерная структура  $NbF_5$  и  $TaF_5$  (а также  $MoF_5$  и, с небольшими искажениями,  $RuF_5$  и  $OsF_5$ ). Длина мостиковых связей  $M-F$   $2,06\text{ Å}$ , длина концевой связи  $M-F$   $1,7\text{ Å}$  ( $R = Nb$  и  $Ta$ ;  $\lambda = 1$ , J. Chem. Soc., 1964, 3714).

ниобия в 50%-ной HF в осадок выпадает  $CsNbF_6$ . Слабокислые растворы содержат гидролизованые ионы  $[NbO_xF_{6-y} \cdot 3H_2O]^{5-2x-y-}$ ; из них можно выделить соль  $K_2NbOF_6 \cdot H_2O$ . Судя по составу этой соли, она может содержать и анион  $[NbOF_5]^{2-}$ , и анион  $[Nb(OH)_2F_5]^{2-}$ , но о существовании гидроксо-комплекса в растворе или в кристаллическом соединении нет никаких данных. Спектры комбинационного рассеяния показывают, что в растворах HF с 35%-ной концентрацией и выше присутствуют ионы  $[NbOF_5]^{2-}$ , а при концентрации HF порядка 25% появляются анионы  $[NbF_8]^{-}$  [8]. Гексафторидные комплексы  $Nb^V$  и  $Ta^V$  можно получить сухим способом



Спектры ЯМР (на ядрах  $^{10}F$ ) [9] показывают, что в растворе комплексом с наименьшим содержанием фтора является  $NbF_6^{3-}$  (см. рис. 30.Б.3). Однако из растворов с очень высокой концентрацией ионов  $F^-$  могут кристаллизоваться соли, содержащие анион  $NbF_7^{2-}$ . Этот ион стабилизирован кристаллическими силами;  $NbF_7^{2-}$  и  $TaF_7^{2-}$  являются истинными семикоординационными комплексами (см. стр. 160, ч. 1).

Из слабокислых растворов с высокой концентрацией ионов  $F^-$  можно выделить соли с анионом  $[NbOF_6]^{3-}$ . Такую же соль, а так-

же соли аниона  $[\text{TaOF}_6]^{3-}$  можно получить в результате бромирования металла в метаноле с последующим добавлением  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{KF}$  [10].

Фторидные растворы  $\text{Ta}^V$  отличаются от аналогичных растворов  $\text{Nb}^V$  тем, что в них содержатся ионы  $\text{TaF}_6^{3-}$  и, возможно,  $\text{TaF}_5^{2-}$ . Есть данные о том, что в 1 М растворе  $\text{HClO}_4$  могут присутствовать комплексы  $\text{TaF}_7^+$  и  $\text{TaF}_6^-$  [11].

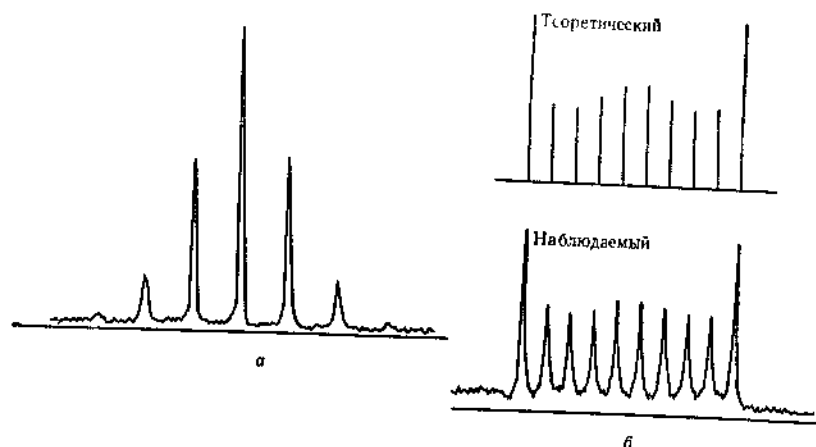
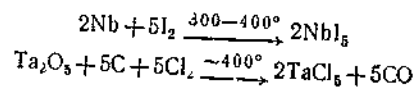


Рис. 30 Б 3 Спектры ядерного магнитного резонанса ионов  $\text{NbF}_6^-$ . а — спектр магнитного резонанса для ядер  $^{93}\text{Nb}$  (спин ядра  $1/2$ ) из частоте 14,2 мГц. б — теоретический спектр магнитного резонанса для ядер  $^{93}\text{Nb}$  (спин ядра  $1/2$ ) из частоты 54,6 мГц (из [19]).

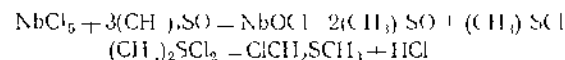
Известны соли анионов  $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ ,  $[\text{TaOF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{TaF}_6]^-$ ,  $[\text{TaF}_7]^{2-}$  и  $[\text{TaF}_8]^{3-}$ , последний построен в виде квадратной антипризмы. Высшие фторидные комплексы гидролизуются водой с образованием оксофторидов, а иногда и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Помимо ионов  $\text{F}^-$ , фториды ниобия и тантала могут присоединять различные донорные лиганды [12], образуя, например, такие соединения, как  $\text{NbF}_5 \cdot \text{OEt}_2$  или  $\text{TaF}_5 \cdot \text{SEt}_2$ .

Другие галогениды ниобия(V) и тантала(V). Все эти соединения представляют собой твердые вещества, окрашенные в желтый, коричневый или пурпурно-красный цвет, их получают либо непосредственным взаимодействием металла с избытком галогена, либо другими способами, например



Пентахлориды удобно получать действием  $\text{SOCl}_2$  на гидратированную окись [13]. Галогениды плавятся и кипят при температуре от 200 до 300° и растворяются в различных органических растворителях, таких, как эфир,  $\text{CCl}_4$  и г. д. Они быстро гидролизуются водой с образованием гидратированной пятиокиси металла и галоидоводородной кислоты, хотя хлориды образуют прозрачные растворы в концентрированной соляной кислоте, вероятно, вследствие образования хлоридных комплексов. Хлориды Nb и Ta являются активными катализаторами реакции Фриделя — Крафта, а также полимеризации ацетиленов в ароматические углеводороды. Присущие этим соединениям свойства кислот Льюиса проявляются также в их способности образовывать комплексы с ионами хлора (состава 1 : 1) [13] и с различными донорными молекулами, например с  $\text{POCl}_3$  [14], простыми эфирами, диарсинами и диалкилсульфидами [15]. При нагревании хлоридов со спиртами или со спиртовыми растворами алкоксидов металлов образуются димерные алкоксиды ниобия и тантала  $[\text{M}(\text{OR})_5]_2$ . При взаимодействии с амидами лития  $\text{LiNR}_2$  образуются амиды и имиды, например  $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  или  $\text{Ta}(\text{NCH}_3)_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Реакция хлоридов с аминами сопровождается восстановлением, например, с пиридином получается соединение  $\text{NbCl}_4(\text{py})$  [16]. Хлорид и бромид способны также окислять кислород от некоторых доноров кислорода [17], например



В подобные реакции отщепления кислорода вступают  $\text{VCl}_4$  и  $\text{MoCl}_5$ .

Все пентагалогениды возгоняются без разложения в атмосфере соответствующего галогена, в паровой фазе они мономерны. Методом электронной дифракции было показано (хотя окончательно и не установлено), что они построены в виде тригональной бипирамиды. В кристаллическом состоянии  $\text{NbCl}_5$  является димером, его структура приведена на рис. 30 Б 4а. Такую же структуру имеют  $\text{NbBr}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$  и  $\text{TaBr}_5$ . В растворе  $\text{CCl}_4$  и  $\text{Cl}_3\text{NO}_2$  галогениды  $\text{NbCl}_5$  и  $\text{TaCl}_5$  являются димерами, но в растворителях, способных координироваться, образуют аддукты [18а] с молекулой растворителя.  $\text{NbI}_5$  в кристаллическом состоянии имеет, вероятно, структуру в виде гексагональной плотной упаковки из атомов иода, в которой атомы ниобия расположены в октаэдрических пустотах [18б],  $\text{TaI}_5$  не изоморфен ему, и его структура неизвестна.

Ионы  $[\text{MCl}_6]^-$ , по-видимому, существуют не только в растворах пентахлоридов в концентрированной соляной кислоте, но и в расплавленных смесях пентахлоридов с хлоридами всех щелочных металлов, за исключением  $\text{LiCl}$ , где обнаружены соединения  $\text{M}^+\text{NbCl}_6^-$  и  $\text{M}^+\text{TaCl}_6^-$ ; разумно предположить, что эти соединения содержат ионы  $[\text{MCl}_6]^-$  [13].

**Оксогалогениды.** Известны следующие соединения:  $\text{NbOCl}_3$ ,  $\text{TaOCl}_3$ ,  $\text{NbOBBr}_3$ ,  $\text{TaOBBr}_3$ ,  $\text{NbOI}_3$  и  $\text{NbO}_2\text{I}$  [7, 19]. Это летучие твердые вещества; хлориды белого цвета, бромиды — желтого. Однако они менее летучи, чем соответствующие пентагалогениды, и небольшие количества оксогоалогенида, которые часто образуются при синтезе пентагалогенида, если система тщательно не освобождена от следов кислорода, нетрудно отделить при помощи фракционной возгонки.

$\text{TaOCl}_3$  лучше всего получать пиролизом моноэфирата  $\text{TaCl}_5$ , а остальные оксогоалогениды — контролируемой реакцией пентага-

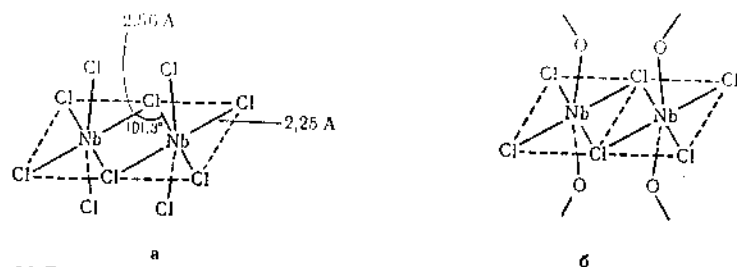


Рис. 30.Б.4а. Двухъядерная структура  $\text{NbCl}_5$  в твердом состоянии. На рисунке заметно искажение октаэдров.

Рис. 30.Б.4б. Структура кристаллического  $\text{NbOCl}_3$ . Плоские группы  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  соединены кислородными мостиками, в результате чего образуются бесконечные цепи.

логенида с молекулярным кислородом. При действии воды все они превращаются в гидратированные пентоксиды.

Известно, что из растворов оксогоалогенида в концентрированной галоидоводородной кислоте, содержащей катионы щелочного металла, можно выделить кристаллические комплексные оксогоалогениды состава  $\text{M}^+\text{NbOCl}_4^-$  и  $\text{M}_2^+\text{NbOCl}_5^{2-}$ ; во втором из них содержится группа  $\text{Nb}=\text{O}$  [20].

В газообразном состоянии оксотригалогениды мономерны, но при этом трудно понять их меньшую летучесть по сравнению с соответствующими пентагалогенидами, особенно если учесть строение кристалла, например  $\text{NbOCl}_3$  (рис. 30.Б.4б).

Пентагалогениды реагируют также с  $\text{N}_2\text{O}_4$  в таких ионизирующих растворителях, как  $\text{CH}_3\text{CN}$ , с образованием сольватированных оксонитрилов, например  $\text{NbO}_2\text{NO}_3 \cdot 0,67\text{CH}_3\text{CN}$ , которые, по-видимому, являются полимерами с кислородными мостиками. При отсутствии растворителя удается получить  $\text{NbO}(\text{NO}_2)_3$  и  $\text{TaO}(\text{NO}_2)_3$  [21].

**Другие соединения.** В числе других соединений ниобия и тантала можно указать нитриды, сульфиды, силициды, селениды, фосфиды, а также многочисленные сплавы [22].

Ниобий и тантал не образуют простых солей типа сульфатов, нитратов и т. д. Известны сульфаты типа  $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3$ , в которых, вероятно, содержатся кислородные мостики и координированные сульфатные группы [23а]. В растворе  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  пятивалентный ниобий в зависимости от условий существует в виде катионных, нейтральных или анионных комплексов в равновесии с гидратированной, полимерной и коллоидной формами [23б].

С трополонат-ионом и ниобий, и тантал образуют восьмикоординатные комплексы [24] состава  $[(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_4\text{M}]^{+}$ .

При взаимодействии  $\text{TaCl}_5$  с раствором циклопентадиенила натрия, содержащим  $\text{NbBH}_4$ , образуется летучее белое кристаллическое вещество  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ ; спектр протонного резонанса показывает, что все три атома водорода связаны с Ta, причем только два из них эквивалентны друг другу (см. стр. 169).

### 30.Б.3. Низшие состояния окисления

**Окиси ниобия(IV) и тантала(IV).**  $\text{NbO}_2$  и  $\text{TaO}_2$  — порошки цвета от темно-серого до черного; они нерастворимы в воде и кислотах, но растворяются при окислении в горячей водной щелочи.  $\text{NbO}_2$  получают нагреванием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до белого каления в токе водорода;  $\text{TaO}_2$  образуется при восстановлении  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  углем при высокой температуре. Двухокиси имеют искаженную решетку рутила, в которой ионы металла в соседних октаэдрах  $\text{MO}_6$  несколько сближены между собой; магнитная восприимчивость обоих окислов довольно низкая. Очевидно, в двухокисях, так же как и в дисульфидах  $\text{MS}_2$ , существует связь металл — металл [25].

**Низшие галогениды.** При восстановлении пентагалогенида соответствующим металлом (Nb или Ta) или металлическим алюми-

Таблица 30. Б. 2

Низшие галогениды ниобия

X/Nb	F	Cl	Br	I
2		<sup>a</sup> $\text{NbCl}_{2,33}$	$\text{NbBr}_2$	$\text{NbI}_2 (?)$
2,33				
2,50	$\text{NbF}_{2,5}$			
2,67		$\text{NbCl}_{2,67}$	$\text{NbBr}_{2,67}$	$\text{NbI}_{2,67}$
3	$\text{NbF}_3$	$-\text{NbCl}_{3,13}$	$-\text{NbBr}_3$	$-\text{NbI}_3$
4	$\text{NbF}_4$	$\text{NbCl}_4$	$\text{NbBr}_4$	$\text{NbI}_4$

<sup>a</sup> Описанный ранее  $\text{NbCl}_2$  в действительности имеет состав  $\text{NbCl}_{2,33}$  [28].

Таблица 30 Б 3

Высшие галогениды тантала

X/Ta	F	Cl	Br	I
2				
2,33				
2,50		$\text{TaCl}_{2,5}$	$\text{TaBr}_{2,33}$ $\text{TaBr}_{2,5}$	$\text{TaI}_{2,33}$
2,67				
3		$\text{TaCl}_3$ — $\text{TaCl}_{3,1}$	$\text{TaBr}_3$ — $\text{TaBr}_{3,1}$	$\text{TaI}_3$
4		$\text{TaCl}_4$	$\text{TaBr}_4$	$\text{TaI}_4$

ем образуются галогениды ниобия и тантала в более низких валентных состояниях [26—28]. Некоторые из них не имеют простого стехиометрического состава, а многие содержат кластерные группировки (см стр 43) Состав известных безводных соединений (или фаз) приведен в табл 30.Б 2 и 30 Б 3. Кроме того, известны гидратированные соединения состава  $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрим прежде всего безводные соединения

Из дигалогенидов известны только  $\text{NbBr}_2$  и  $\text{NbI}_2$  (последний не совсем достоверно); структуры их не исследованы. Соединение, которому первоначально была приписана формула  $\text{NbCl}_2$ , как было позднее обнаружено, в действительности имеет состав  $\text{NbCl}_{2,33}$  или  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ . Оно состоит из ионов  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}^{+}$  (см рис 30 Б. 6) связанных между собой мостиками из  $\text{Cl}^-$ . По внешнему, так же построен иодид  $\text{TaI}_{2,33}$  [28а]

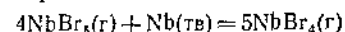
Описано три соединения состава  $\text{MX}_{2,5}$ , которые, вероятно, также построены из групп  $\text{M}_6\text{X}_{14}$ , связанных мостиковыми ионами X, но несколько иным способом

Так называемые тригалогениды, за исключением неизвестного до сих пор  $\text{TaF}_3$ , получают термическим разложением, диспропорционированием или восстановлением водородом высших галогенидов. При проведении таких реакций очень важно не только поддерживать температуру, но и установить особое распределение температуры в реакторе с тем, чтобы продукты конденсировались в определенной зоне, а более летучие вещества не задерживались в пределах этой зоны

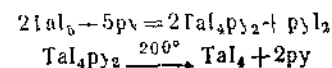
Интересная особенность «тригалогенидов» состоит в том, что они не имеют точного стехиометрического состава. Объяснить это можно следующим образом [28]. Кристалл  $\text{NbCl}_{2,67}$  (или  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ ) представляет собой гексагональную плотную упаковку ионов  $\text{Cl}^-$ , в которой атомы ниобия занимают октаэдрические пустоты. Но атомы ниобия соседних октаэдров расположены так, что образуют треугольные

группы типа кластеров, в которых они достаточно сближены. Такая структура очень напоминает структуру кристалла  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , приведенную схематически на стр 44. Таким образом,  $\text{NbCl}_{2,67}$  (а возможно, и другие галогениды ниобия такого же состава) представляет собой вполне определенную фазу, отвечающую точному составу. Более того, по данным работы [28], структура  $\text{NbCl}_4$  тесно связана со структурой этого соединения, она образуется при удалении одной трети атомов Nb из решетки  $\text{NbCl}_{2,67}$ , так что каждый треугольный кластер Nb, превращается в группу  $\text{Nb}_2$ . Полагают также, что твердые растворы  $\text{NbCl}_4$  в  $\text{NbCl}_{2,67}$  вполне устойчивы вплоть до состава  $\text{NbCl}_{3,13}$ ; за пределами этого состава  $\text{NbCl}_4$  начинает выделяться в виде самостоятельной фазы. Очевидно, подобное объяснение применимо и к «тригалогенидам» тантала. Однако этот интересный вопрос еще далек от окончательного решения и требует дополнительного исследования.

Тетрагалогениды можно получить восстановлением пентагалогенидов соответствующим металлом или алюминием при перепаде температуры в реакторе от 300 до 600° [26], например



$\text{TaI}_4$ , вероятно, легче всего получать термическим разложением пиридинового комплекса



$\text{NbI}_5$  можно превратить термически в  $\text{NbI}_4$ .

Тетрагалогениды представляют собой твердые вещества с темной окраской. За исключением  $\text{NbF}_4$  [76], все они возгораются при тем-

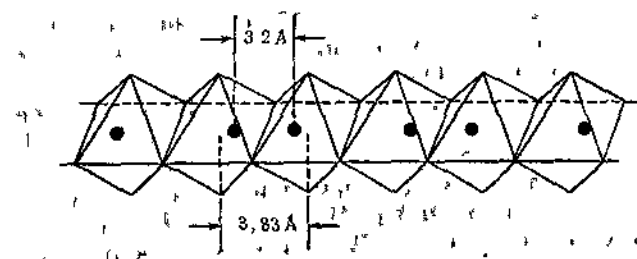


Рис 30 Б 5 Структура  $\text{NbI}_4$ . Атомы иода расположены в вершинах октаэдров; атомы Nb — в центрах октаэдров

пературе выше ~300°. Эти соединения диамагнитны, несмотря на то что ион  $\text{Mn}^{IV}$  содержит один d-электрон.

Структура  $\text{NbI}_4$  известна; она показана на рис 30. Б. 5 Совершенно очевидно, что диамагнетизм этого соединения обусловлен нали-





леводородах. Диглимовая соль  $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$  также взаимодействует с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ . При этом образуется соединение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgTa}(\text{CO})_6$ , в котором Ta, по-видимому, имеет координационное число семь и связан непосредственно с атомом ртути [32].

### 30. В. МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

В химическом отношении молибден и вольфрам весьма близки, хотя в ряде случаев между ними наблюдаются трудно объяснимые различия. Некоторые однотипные соединения, например гексакARBонилы, заметно отличаются своей реакционной способностью по отношению к различным реагентам, что также нелегко объяснить. Так,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  реагирует с уксусной кислотой, превращаясь в диацетат;  $\text{W}(\text{CO})_6$  не вступает в эту реакцию.

За исключением комплексов с лигандами  $\pi$ -кислотного типа, молибден и вольфрам имеют мало общего с хромом. Широко представленное у хрома двухвалентное состояние почти не встречается у этих металлов; многочисленные и очень устойчивые комплексы  $\text{Cr}^{\text{III}}$  практически не имеют аналогов в химии Mo и W. Для этих металлов наиболее характерны высокие состояния окисления, которые отличаются большой устойчивостью и малой склонностью к восстановлению.

Разнообразие стереохимии в сочетании с многочисленными состояниями окисления делает химию молибдена и вольфрама, пожалуй, наиболее сложным разделом химии переходных элементов. Иногда к VI группе вместе с Mo и W относят также и уран; между ними действительно наблюдается некоторая, хотя и довольно поверхностная, аналогия. Все три элемента образуют летучие гексафториды, оксогологениды и оксо-анионы, которые в некоторых отношениях подобны друг другу. С элементами подгруппы серы молибден и вольфрам не имеют почти ничего общего, если не считать некоторой аналогии в стехиометрии, например в соединениях  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Однако такое сопоставление вряд ли может оказаться плодотворным.

Несмотря на то что в дальнейшем будет иной порядок изложения, химию Mo и W можно классифицировать по следующим разделам:

#### 1. Химия водных растворов кислородных соединений:

а)  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$  образуют тетраэдрические оксо-анионы  $\text{MO}_4^{2-}$ , соли которых со щелочными металлами растворимы в воде. При подкислении эти анионы полимеризуются, превращаясь в очень сложный ряд изополианионов, строение и свойства которых определяются многими факторами; в присутствии соединений других элементов получаются гетерополианионы.

б)  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$  образуют разнообразные комплексы с органическими гидроксилсодержащими соединениями, такими, как сахара, винная кислота и т. д., но состав их не очень хорошо изучен. Интерес к таким комплексам отчасти объясняется тем, что Mo, как

Таблица 30. В. 1

Состояния окисления и стереохимия соединений молибдена и вольфрама

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Mo}^{\text{II}}, \text{W}^{\text{II}}$ $\text{Mo}^0, \text{W}^0, d^6$	5 6	? Октаэдр	$[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ $\text{W}(\text{CO})_6$ , $\text{py}_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ , $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ , $\text{Mo}(\text{diphos})_3$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]^-$ , $[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{I}}, \text{W}^{\text{I}}, d^5$		$\pi$ -Комплекс	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}^+$ , $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoC}_6\text{H}_5$ , $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$
$\text{Mo}^{\text{II}}, \text{W}^{\text{II}}, d^4$	5 6	$\pi$ -Комплекс См. текст Октаэдр	$\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ $[\text{Mo}(\text{OCOCH}_3)_2]_2$ $\text{Mo}(\text{diars})_2\text{X}_2$ , $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{diars}_2$ , $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{III}}, \text{W}^{\text{III}}, d^3$	7 9 6	? См. текст Октаэдр	$[\text{Mo}(\text{diars})_2(\text{CO})_2\text{X}]^+$ , $[\text{Wdiars}(\text{CO})_4\text{I}]^+$ $\text{Mo}_2\text{Cl}_{12}$ , $\text{W}_2\text{Cl}_{12}$ $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ , $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}, d^2$	7 8 6 6 8	? Додекаэдр (?) $\pi$ -Комплекс Октаэдр Тригональная призма Додекаэдр <sup>a</sup>	$[\text{Wdiars}(\text{CO})_3\text{Br}_2]^+$ $[\text{Mo}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ , $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ , $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2^+$ $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{2-}$ , $[\text{Mo}(\text{diars})_2\text{Br}_2]^{2+}$ , $\text{WBr}_4(\text{MeCN})_2$ $\text{MoS}_2$
$\text{Mo}^{\text{V}}, \text{W}^{\text{V}}, d^1$	6 8 5 6	Тригональная бипирамида Октаэдр Додекаэдр (?) Тетраэдр	$[\text{Mo}(\text{CN})_5]^{4-}$ , $[\text{W}(\text{CN})_4(\text{OH})_4]^{4-}$ , $\text{MoCl}_4(\text{OAsPh}_3)_4$ $\text{MoCl}_5(\text{r})$ $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}(\text{tr})$ , $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ , $\text{WF}_6^-$
$\text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}, d^0$	8 4 5? 6 8?	Додекаэдр (?) Тетраэдр ? Октаэдр	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $[\text{W}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ $\text{WOCl}_3$ , $\text{MoOF}_4$ $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$ в поликислотах, $\text{WCl}_6$ , $\text{MoF}_6$ , $[\text{MoO}_3\text{F}_4]^{2-}$ , $\text{MoO}_3$ (искаженный), $\text{WO}_3$ (искаженный) $\text{MoF}_6^{2-}$ , $\text{WF}_8^{2-}$ , $\text{WF}_7^-$

<sup>a</sup> На основании спектра комбинационного рассеяния, снятого в водном растворе, попу  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$  приписана конфигурация архимедовой антипризмы. Данные рентгеноструктурного анализа этого иона и других аналогичных ему, восьмикоординационных ионов в кристаллическом состоянии свидетельствуют о додекаэдрическом строении.

полагают, является одним из важнейших микроэлементов в биологических системах (например, в бактериях и ферментах), способных связывать атмосферный азот. В связи с этим появилось много работ по изучению химии комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  в водных растворах, но их природа все еще остается неясной [1].

в) При восстановлении комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$  в водных растворах образуются разнообразные кислородные соединения. Для этих элементов характерны кислородные соединения со связью  $\text{M}=\text{O}$  и  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ . Хотя растворы, содержащие  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{W}^{\text{V}}$ , обычно неустойчивы на воздухе, пятивалентные  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  удается стабилизировать путем комплексообразования с определенными лигандами.

г) В водном растворе можно также получить комплексы трех- и четырехвалентных  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ , но такие соединения обычно очень сложны и неустойчивы на воздухе; катионов они, как правило, не образуют.

2. Соединения, существующие только в твердом состоянии. Широко изучены окислы, карбиды, сульфиды и другие соединения, особенно окислы, которые часто представляют собой интенсивно окрашенные нестехиометрические соединения.

3. Соединения  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  в состояниях окисления II и ниже. Такие соединения довольно многочисленны и разнообразны, но почти все они содержат лиганды  $\pi$ -кислотного типа и (или) связь металл—металл. Большинство из них получают из гексакарбониллов  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{W}(\text{CO})_6$  (см. гл. 27).

4. Химия неводных растворов. Помимо соединений, указанных в п. 3, сюда относятся в основном галогениды, оксогоалогениды и их производные. Источниками для их получения обычно служат галогениды  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$ , которые устойчивы в органических растворителях типа ацетонитрила или бензола или в жидком  $\text{SO}_2$ . Эти галогениды восстанавливаются аминами и отщепляют кислород от доноров кислорода, образуя оксо-соединения. Химия соединений  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  со фтором в основном относится к неводным растворам.

Состояния окисления и стереохимия соединений  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  приведены в табл. 30.В.1.

### 30.В.1. Элементы

По содержанию в земной коре ( $\sim 10^{-4}\%$ ), металлургии и металлическим свойствам молибден и вольфрам исключительно близки друг другу.

Молибден встречается главным образом в виде минерала *молибденита*  $\text{MoS}_2$ , а также молибдатов типа  $\text{PbMoO}_4$  (*вульфенит*) и  $\text{MgMoO}_4$ . Вольфрам находят почти исключительно в виде вольфраматов, важнейшими из которых являются *вольфрамит* (твердый

раствор и (или) смесь изоморфных  $\text{FeWO}_4$  и  $\text{MnWO}_4$ ), *шеелит*  $\text{CaWO}_4$  и *стольцит*  $\text{PbWO}_4$ .

В молибденовых рудах содержатся сравнительно небольшие количества  $\text{MoS}_2$ , но их обогащают методом пенной флотации; полученный концентрат обычно обжигом превращают в  $\text{MoO}_3$ , а затем экстрагируют аммиачной водой, в которую он переходит в виде молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Выделенный молибдат обжигают и получают сравнительно чистый  $\text{MoO}_3$ , который затем окончательно восстанавливают водородом до металла. Восстанавливать молибден углем нельзя, так как при этом образуются карбиды, а не металл.

Вольфрамовые руды обогащают механически и при помощи магнитов, а затем концентрируют, сплавляя с  $\text{NaOH}$ . Охлажденный шлав выщелачивают водой и получают раствор вольфрамата натрия, из которого при подкислении выпадает гидратированная окись  $\text{WO}_3$ . Окись высушивают и восстанавливают водородом до металла.

Вначале оба металла получают в виде порошка грязно-серого цвета, но после переплавки они превращаются в блестящие, с серебристым отливом плотные слитки, по внешнему виду и свойствам это типичные металлы. Электропроводность их составляет приблизительно 30% электропроводности серебра. Они исключительно тугоплавки:  $\text{Mo}$  плавится при  $2610^\circ$ , а  $\text{W}$  при  $3380^\circ$ .

Оба металла довольно устойчивы к действию кислот. Концентрированная азотная кислота вначале реагирует с молибденом, но поверхность металла быстро пассивируется. И тот, и другой металл можно растворить в смеси концентрированных азотной и фтористоводородной кислот; однако вольфрам растворяется очень медленно. Они легко поддаются окислительной щелочной плавке, например в смеси  $\text{KNO}_3-\text{NaOH}$  или с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , но водный раствор щелочи на них не действует.

При обычной температуре оба металла вполне устойчивы по отношению к кислороду, но при температуре красного каления легко реагируют с ним, превращаясь в трескоки. При нагревании они взаимодействуют с хлором; реакция с фтором, приводящая к образованию гексафторидов, происходит при комнатной температуре.

Молибден и вольфрам применяют в основном для производства сплавов, главным образом специальных сталей; даже малые добавки этих металлов значительно повышают твердость и прочность стали. Высокоскоростные стали, широко применяемые для изготовления режущего инструмента и отличающиеся тем, что сохраняют твердость даже при разогреве до красного каления, содержат  $\text{W}$  и  $\text{Cr}$ . Вольфрам также широко используют при производстве ламп накаливания.

## 30.В.2. Окислы, сульфиды и простые оксо-анионы

**Окислы.** Известно очень большое число окислов молибдена и вольфрама. Простейшими из них являются  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ . Описано много других нестехиометрических окислов, которые имеют вполне определенную, хотя и довольно сложную, структуру [2]; например, известно, что соединение  $\text{M}^{\text{IV}}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  содержит группировку  $\text{Mo}_3\text{O}_{14}$  типа кластера (см. стр. 43). Координация металла здесь обычно октаэдрическая, но некоторые окислы содержат группировку  $\text{MoO}_7$ , построенную в виде пятиугольной бипирамиды.

Трехокись является конечным продуктом реакции металла или таких его соединений, как сульфид, с кислородом при нагревании. Трехокиси не взаимодействуют с кислотами, но растворяются в щелочи, образуя растворимый молибдат или вольфрамат, о которых речь пойдет ниже.

$\text{MoO}_3$  представляет собой твердое вещество белого цвета при комнатной температуре, желтеющее при нагревании. При  $795^\circ$  оно плавится, превращаясь в жидкость глубокого желтого цвета.  $\text{MoO}_3$  — ангидрид молибденовой кислоты, но непосредственно с водой он не образует гидратов. Гидраты  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  можно осадить из почти нейтральных растворов молибдатов. Кристалл  $\text{MoO}_3$  имеет довольно необычную структуру: это слоистая решетка, в которой каждый атом молибдена находится внутри искаженного октаэдра из атомов кислорода.

$\text{WO}_3$  — твердое вещество лимонно-желтого цвета, т. пл.  $1200^\circ$ . Оно имеет, подобно  $\text{CrO}_3$ , искаженную кубическую решетку трехокиси рения (стр. 394).

$\text{Mo}_2\text{O}_5$  — твердое вещество фиолетового цвета, растворимое при нагревании в кислотах, его получают, нагревая рассчитанное количество тонкоизмельченного металлического молибдена с  $\text{MoO}_3$  до  $750^\circ$ . При добавлении аммиака к раствору, содержащему  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , выпадает коричневый осадок  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ , который при нагревании превращается в  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ .

Окись молибдена(IV)  $\text{MoO}_2$  получают восстановлением  $\text{MoO}_3$  водородом или  $\text{NH}_3$  при температурах ниже  $470^\circ$  (выше этой температуры молибден восстанавливается до металла), а также при взаимодействии молибдена с водяным паром при  $800^\circ$ . Это коричнево-фиолетовое твердое вещество с медным блеском, нерастворимое в неокисляющих минеральных кислотах, но растворимое в концентрированной азотной кислоте; при этом молибден окисляется до состояния VI.  $\text{MoO}_2$  имеет структуру рутила, но искаженную так, что образуются прочные связи  $\text{Mo—Mo}$  (ср. со стр. 40). Аналогично построен и  $\text{WO}_2$ .

**Синие окислы.** Так называемую *молибденовую синь* и *вольфрамовую синь* получают мягким восстановлением либо подкисленных рас-

воров молибдата или вольфрамата, либо водной суспензии  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$  такими реагентами, как  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. д. Влажная окись вольфрама(VI) приобретает голубую окраску просто при облучении ультрафиолетовым светом.

«Синие окислы» Mo в действительности содержат окись и гидроокись. Некоторые окрашенные в голубой цвет соединения, которые удалось идентифицировать и более или менее охарактеризовать как индивидуальные вещества, перечислены в табл. 30.В.2.

Таблица 30.В.2.

Синие окислы молибдена

Средняя степень окисления Mo	Состав кристаллических окислов	Состав некристаллических (аморфных) окислов
5,76 5,66 5,50 5,20 5,00	$\text{MoO}_{2,88} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ $\text{MoO}_{2,80} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})$	$\text{MoO}_{2,88} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}[\text{Mo}_3\text{O}_8]$ $\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

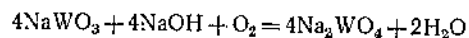
По видимому, существует целый ряд однотипных родственных соединений (т. е. соединений, имеющих одинаковую основную структуру, но различающихся зарядами катионов или анионов), их состав изменяется в пределах от  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  (оливково-зеленый цвет) до  $\text{MoO}_3$ . Соединения, в которых средняя степень окисления Mo находится в пределах 5—6, например  $\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})$  и  $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ , имеют голубую окраску. Подробный анализ электронных спектров этих соединений не проводили, но можно предположить, что характерная голубая окраска обусловлена присутствием кластерной группировки  $\text{Mo}_3$ .

В случае «синих окислов» W в основном получены аналогичные результаты. Описаны индивидуальные вещества состава  $\text{WO}_{2,87}(\text{OH})_{0,33}$  и  $\text{WO}_{2,7}(\text{OH})_{0,1}$ ; правда, не совсем ясно, почему такие соединения, как  $\text{WO}_{2,7}(\text{OH})_{0,1}$ , должны быть устойчивыми, так как соотношение между анионами разного типа здесь совершенно не связано с числом кристаллографических положений. Вероятно, в будущем удастся выделить все возможные члены этого ряда окислов.

**Вольфрамовые бронзы.** Восстановление кислого вольфрамата натрия водородом при температуре красного каления приводит к образованию химически инертного вещества, по внешнему виду напоминающего бронзу. Подобное вещество образуется при нагревании в атмосфере водорода вольфраматов или поливольфраматов натрия, калия и щелочноземельных металлов, а также при электроли-

тическом восстановлении расплавленных вольфраматов или при восстановлении натрием, вольфрамом или цинком вольфрамата натрия.

Вольфрамовые бронзы являются нестехиометрическими веществами общей формулы  $\text{Na}_n\text{WO}_3$  ( $0 < n \leq 1$ ) (в случае натрия). В зависимости от состава цвет их изменяется от золотисто-желтого при  $n \sim 0,9$  до голубовато-фиолетового при  $n \sim 0,3$ . Вольфрамовые бронзы исключительно инертны и по некоторым свойствам напоминают металлы: они отличаются металлическим блеском и хорошей электропроводностью, имеют электронный характер [3]. Эти бронзы нерастворимы в воде и во всех кислотах, за исключением фтористоводородной, они восстанавливают аммиачный раствор  $\text{AgNO}_3$  до металлического серебра и окисляются кислородом в присутствии оснований с образованием вольфрамата(VI)



Структуру натриевой вольфрамовой бронзы можно представить как дефектную решетку  $\text{NaWO}_3$ , построенную по типу перовскита. Напомним (стр. 69, ч. I), что смешанные окислы  $\text{ABO}_3$ , в которых один катион намного больше другого, имеют структуру перовскита, где ионы  $\text{O}^{2-}$  и крупные катионы ( $\text{Na}^+$  в  $\text{NaWO}_3$ ) образуют кубическую плотную упаковку, а малые катионы находятся в октаэдрических пустотах. Дефектная решетка  $\text{Na}_n\text{WO}_3$  содержит  $(1-n)$  атомов  $\text{W}^{\text{VI}}$ , а  $(1-n)$  узлов, соответствующих ионам  $\text{Na}$ , остаются пустыми. Совершенно чистую  $\text{NaWO}_3$ , по-видимому, до сих пор получить не удалось, но при нагревании вещества, у которого  $n \approx 0,85$ , с металлическим натрием, вероятно, можно добиться повышения содержания натрия до  $n \approx 0,95$ . С другой стороны, обнаружено, что при значении  $n < \sim 0,3$  кубическая решетка переходит в ромбическую, а затем в триклинную. В предельном случае, когда  $n=0$ , получается, конечно,  $\text{WO}_3$ , которая, как уже отмечалось, имеет триклинно искаженную структуру  $\text{ReO}_3$ . Кубическая решетка  $\text{ReO}_3$  имеет структуру перовскита с полностью удаленными большими катионами. Таким образом, практически (но не теоретически) состав вольфрамовых бронз может изменяться в пределах  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3 - \text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$ .

Металлический характер вольфрамовой бронзы объясняется тем, что между атомами  $\text{W}^{\text{V}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$  в ее решетке нет никакого различия, так что все атомы  $\text{W}$ , по-видимому, эквивалентны. Таким образом, в решетке распределено  $n$  «дополнительных» электронов на 1 моль (сверх электронов, содержащихся в  $\text{WO}_3$ ), и делокализованные энергетические зоны в какой-то степени аналогичны зонам металла.

При электролитическом восстановлении молибдата щелочного металла в расплаве с  $\text{MoO}_3$  могут образоваться не только кристаллы  $\text{MoO}_2$ , но в соответствующих условиях также голубая и красная

пластинчатая бронза. Красная бронза  $\text{K}_{0,28}\text{Mo}_{1,01}\text{O}_3$  является полупроводником [4].

**Сульфиды.** Известны  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoS}_3$ , но из них интересны только три последних. Из сульфидов вольфрама известны  $\text{WS}_2$  и  $\text{WS}_3$ , которые, вероятно, подобны молибденовым аналогам [5].

$\text{MoS}_2$  можно получить непосредственным взаимодействием элементов, нагреванием окиси молибдена(VI) с сероводородом, а также сплавлением окиси молибдена(VI) со смесью серы и поташа. Это наиболее устойчивый при высоких температурах сульфид, и другие сульфиды с более высоким содержанием серы превращаются в него при нагревании в вакууме. Он растворяется только в сильных окисляющих кислотах, например в царской водке или в кипящей концентрированной серной кислоте. Хлор и кислород реагируют с ним при повышенной температуре с образованием соответственно  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{MoO}_3$ .

$\text{MoS}_2$  имеет слоистую структуру, в которой регулярно повторяется элемент типа сэндвича, образованный плоским шестиугольником из атомов молибдена, расположенным между двумя плоскими шестиугольниками из атомов серы. Сэндвич построен таким образом, что атомы серы в разных слоях расположены один над другим, а атомы молибдена сдвинуты относительно них, в результате каждый атом молибдена оказывается в центре тригональной призмы, образованной шестью атомами серы. Связи, действующие между этими слоями, довольно слабы, поэтому сульфид молибдена подобно графиту, на который он похож даже по внешнему виду, обладает свойствами смазки.

Гидратированный коричневый сульфид  $\text{MoS}_3$  выпадает при пропускании сероводорода через слабокислый раствор молибдата; вольфраматы подобным образом не реагируют. Гидратированный  $\text{MoS}_3$  растворяется при длительном нагревании в растворе сульфида щелочного металла с образованием тиомолибдатов. Из растворов  $\text{Mo}^{\text{V}}$  осаждается гидратированный сульфид  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ . Оба сульфида можно обезводить.

Описаны тиомолибдаты и тиовольфраматы. Эти соли построены аналогично одной из форм  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [6] и содержат отдельный ион  $\text{MS}_4^{2-}$ .

**Простые молибдаты и вольфраматы.** Трехокиси молибдена и вольфрама растворяются в гидроокисях щелочных металлов, из этих растворов кристаллизуются простые или нормальные молибдаты и вольфраматы. Они имеют общие формулы  $\text{M}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{M}_2\text{WO}_4$  и в кристаллическом состоянии содержат ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ . В солях со щелочными и некоторыми нещелочными металлами эти ионы имеют правильное симметричное строение, но в солях с некоторыми другими катионами они заметно искажены. В настоящее время

мя достоверно известно, что в водном растворе ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  построены в форме тетраэдра [7]. Хотя молибдат и вольфрамат можно восстановить в растворе (см. ниже), они не обладают сильными окислительными свойствами, характерными для хроматов(VI). Нормальные вольфраматы и молибдаты многих металлов можно получить реакцией замещения. Аммониевые, магниевые и таллиевые соли, соли щелочных металлов растворимы в воде; соли почти всех других металлов нерастворимы.

Если раствор молибдата или вольфрамата слабо подкислить, то образуются полимерные анионы; из сильноокислых растворов получают вещества, которые часто называют молибденовой и вольфрамовой кислотами. При комнатной температуре кристаллизуются  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; первое из них выпадает очень медленно. Из горячих растворов быстро выпадают моногидраты [8]. Эти соединения действительно являются гидратами и не содержат отдельных молекул  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ; по данным широкополосного спектра ЯМР, в молибденовых соединениях все протоны связаны в молекулах воды; этот вывод справедлив и для соединений вольфрама, которые имеют морфны молибденовым соединениям. Частичное рентгеноструктурное исследование показало, что  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит слой из связанных между собой вершинами октаэдров  $\text{MoO}_6$ .

Оксо-анионы образуют комплексы с сульфатными и гидроксилсодержащими соединениями типа глицерина, иона тартрата и сахаров. В щелочных растворах с перекисью водорода образуются пероксо-анионы, которые, вероятно, имеют формулу  $\text{M}_2\text{O}_5^{2-}$  [9].

С аминами получают трудно идентифицируемые комплексы или соли молибдатов, и лишь с диэтилентриамином образуется обычный октаэдрический комплекс  $\text{MoO}_3 \cdot \text{dien}$ , в котором атомы кислорода находятся в *цис*-положении один относительно другого [10] (см. рис. 27.6.а).

### 30.В.3. Изо- и гетерополиокислоты и их соли

Важной и характерной особенностью молибдена и вольфрама является их способность к образованию полимолибденовых(VI) и поливольфрамовых(VI) кислот и солей. Несмотря на то что эти соединения в какой-то мере аналогичны полиокислотам или полианионам кремния, фосфора, бора и некоторых других элементов, такая аналогия носит слишком общий характер и поэтому лишь в незначительной степени может помочь в выяснении природы этих интересных соединений молибдена и вольфрама. Среди остальных переходных элементов способность к образованию подобных полимерных структур свойственна лишь  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$  и  $\text{U}^{\text{VI}}$ . Об этих соединениях известно немного, и трудно сказать, в какой степени они подобны соединениям молибдена и вольфрама.

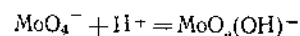
Полиокислоты молибдена и вольфрама бывают двух типов: а) *изополиокислоты* (и соответствующие им анионы), которые, помимо молибдена или вольфрама, содержат только кислород или кислород и водород; б) *гетерополиокислоты* и анионы, в состав которых, кроме молибдена или вольфрама, а также кислорода и водорода, входят атомы еще одного или двух других элементов. Все полианионы состоят из октаэдрических групп  $\text{MoO}_6$  или  $\text{WO}_6$ , так что образование их из  $\text{MoO}_4^{2-}$  или  $\text{WO}_4^{2-}$  сопровождается увеличением координационного числа металла. До сих пор не ясно, почему способны полимеризоваться только некоторые оксо-анионы металлов, почему при этом образуются в основном лишь вполне определенные анионы, например  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21}^{10-}$  или  $\text{Ta}_6\text{O}_{18}^{6-}$ , а также почему в случае хрома полимеризация практически прекращается на стадии образования  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Конечно, здесь следует учитывать и способность орбиталей металла и кислорода перекрываться с образованием  $\pi$ -связи  $\text{M}=\text{O}$  (см. стр. 202, ч. 2), и основность атомов кислорода, и тенденцию первоначально образующихся протонированных частиц  $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$  к расширению координационной сферы путем координации с молекулами воды. Несомненно, важную роль играет размер иона металла, так как он влияет не только на способность к  $\pi$ -связыванию, но в соответствии с представлениями о соотношении ионных радиусов и на координационное число; последний эффект наглядно иллюстрируется тем, что рутений в водном растворе существует в виде тетраэдрического аниона  $\text{RuO}_4^{2-}$ , тогда как более крупный осмий образует анион  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ . При протонировании одного атома кислорода в оксо-анионе, например, с образованием  $\text{WO}_3(\text{OH})^-$ , происходит ослабление и удлинение связи  $\text{W}-\text{O}$ , что несколько увеличивает ионный радиус и облегчает переход от тетраэдрической координации к октаэдрической. У атомов металла, имеющих большой размер, связь  $\text{M}-\text{O}$  приобретает более ионный характер, а  $\pi$ -связи становятся менее выгодными; следует отметить, что более крупные ионы  $\text{U}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$  полимеризуются чаще всего в щелочных растворах, тогда как оксо-анионы  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  при высоких значениях pH мономерны и полимеризуются только в кислом растворе. Несколько меньшие по размеру атомы  $\text{Te}$ ,  $\text{Re}$  и платиновых металлов образуют в растворе только мономерные анионы.

Для изучения свойств полимерных молекул и их равновесий в водных растворах применяли самые разнообразные методы: кислотно-основное титрование, криоскопию, спектрофотометрию, термометрическое титрование, измерение диффузии и ионного обмена, ультрацентрифугирование, светорассеяние, спектры комбинационного рассеяния и дифракцию рентгеновских лучей. Выводы, основанные на измерении скорости диффузии (им придавали большое значение в ранней литературе), по-видимому, малодостоверны, так как при интерпретации опытных данных были использованы необосно-

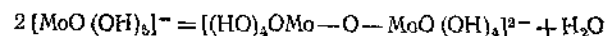


важные предположения о связи между подвижностью и молекулярным весом полианионов. Результаты других методов исследования часто интерпретировали совершенно иным образом, и еще сравнительно недавно они казались весьма противоречивыми. Важную роль здесь сыграли данные рентгеноструктурного анализа кристаллических солей изо- и тетраполиокислот, которые будут подробно рассмотрены ниже. На основе этих структурных данных можно удачно интерпретировать результаты исследования соединений в растворе; в последних работах удалось, таким образом, достигнуть разумного согласия между фактами, которые ранее считались противоречивыми. Однако нужно отметить, что рентгеноструктурное исследование не позволяет установить положение атомов водорода, и хотя структурные элементы, определенные кристаллографически, часто сохраняются и в растворе, в определенных условиях они могут оказаться гидратированными или протонированными. Следует также отметить, что если из раствора кристаллизуется соль того или иного состава, то это вовсе не значит, что соответствующие ей анионы являются основными частицами, присутствующими в растворе; более того, они могут вообще практически не существовать в растворе. Известны случаи, когда в растворе и в кристаллах, выделенных из этого раствора, содержатся совершенно разные ионы.

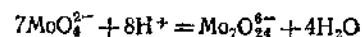
**Изополимолибдаты.** Если щелочной раствор, содержащий только анионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и катионы щелочного металла или аммония, подкислить, то молибдат-ионы будут конденсироваться с образованием целого ряда полимолибдат анионов. Известно, что при тех значениях pH, при которых начинается конденсация  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ , образуются ионы  $\text{Mo}_3(\text{OH})$



Вероятно, при этом значении pH происходит также координация молекул воды, возможно, с образованием  $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$ . Известно, что в некоторых комплексах рения (стр. 405) группы OH, находящиеся в *транс*-положении к связям  $\text{M}=\text{O}$ , связаны слабее остальных [11], так что следующим этапом может быть образование димера с кислородным мостиком



Последующие превращения должны иметь более сложный характер; по мере понижения pH до 6 полимеризация продолжается. Линдквист, основываясь на составе кристаллической фазы, вначале предположил, что главная реакция на этой стадии приводит к образованию *парамолибдат*-иона



Проведенное недавно исследование [12] позволило, по-видимому, окончательно установить, что вывод Линдквиста является правильным; в несколько более кислом растворе образуется *октамолибдат*-ион  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . Наблюдаемые в этой системе явления можно объяснить наличием в растворе равновесия между обоими анионами. Нет никаких данных о существовании в растворе частиц, содержащих более одного и менее семи атомов Mo в полимолибдатной системе. Однако могут существовать полимеры с большим числом атомов молибдена. Оба основных полианиона могут, конечно, существовать в гидратированной или частично протонированной форме, например  $[\text{H}_8\text{Mo}_7\text{O}_{28}]^{6-}$ ; есть также сведения о том, что анионы с высоким зарядом могут образовывать связи с такими противоионами, как  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$ . В сильнокислых растворах происходит деполимеризация; в случае соляной кислоты (при концентрации более 6 M) при этом, по-видимому, образуется соединение  $\text{MoO}_2(\text{Cl})_2$ .

Так называемые димолибдаты, например состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которые иногда выпадают из растворов при pH 5—6, вероятно, представляют собой смесь форм полих молибдатов и парамолибдатов. Безводные димолибдаты, такие, как  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , можно получить из расплава окислительного металла с окисью молибдена, но они вовсе не содержат ион  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ , в состав такого молибдата входит бесконечная анионная цепь довольно сложного строения. Известны также различные тримолибдаты общей формулы  $\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, они содержат кислые парамолибдат-ионы или иные ионы с семью или более атомами Mo.

**Тетрамолибдаты или метамолибдаты** общей формулы  $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  образуются в концентрированном растворе молибдата щелочного металла при добавлении соляной кислоты до концентрации 1,5 M. **Октамолибдаты** получают таким же путем из растворов, содержащих 1,75 M соляную кислоту, либо при добавлении расчетного количества  $\text{MoO}_3$  к раствору парамолибдата аммония. Как тетра-, так и октамолибдаты являются производными иона  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ .

Структура тетра- и октамолибдат-ионов в кристалле рассмотрена на стр. 372 вместе со структурой других тетра- и изополанионов.

**Изополивольфраматы.** Вольфраматная система очень похожа на молибдатную [13]. Степень полимеризации в растворе здесь также возрастает при понижении значения pH; из растворов с различными значениями pH выделено большое число вольфраматов  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{WO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  с разным числом атомов вольфрама  $n$ .

По-видимому, в растворе происходят превращения, указанные на рис. 30.В.1. Есть сведения о том, что взаимные превращения паравольфраматов А и Z, а также паравольфрамата А и метавольфрамата совершаются через промежуточные стадии. Указанные на схеме ионы могут существовать и в гидратированной форме; например,

$W_{12}O_{41}^{10-}$  можно записать также в виде  $H_{10}W_{12}O_{41}^{10-}$ . Наиболее важным является паравольфрамат Z. Из раствора  $Na_2WO_4$ , подкисленного соляной кислотой из расчета 1,167 моля HCl на 1 атом W, выпадают крупные стекловидные кристаллы. Водный раствор этой

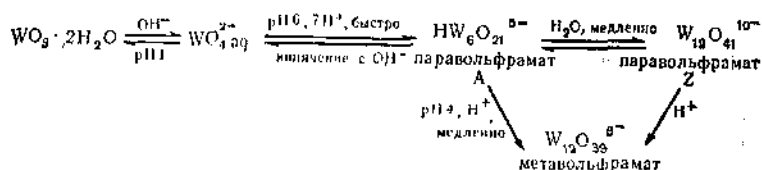


Рис. 30.В.1. Превращения изополивольфрамов в водном растворе.

соли содержит в основном ионы  $W_{12}O_{41}^{10-}$ , которые медленно гидролизуются с образованием смеси паравольфрамата Z с анионами  $HW_6O_{21}^{5-}$ ; такая же смесь получается при непосредственном подкислении раствора  $WO_4^{2-}$ . В концентрированных растворах преобладают анионы додекавольфрамата.

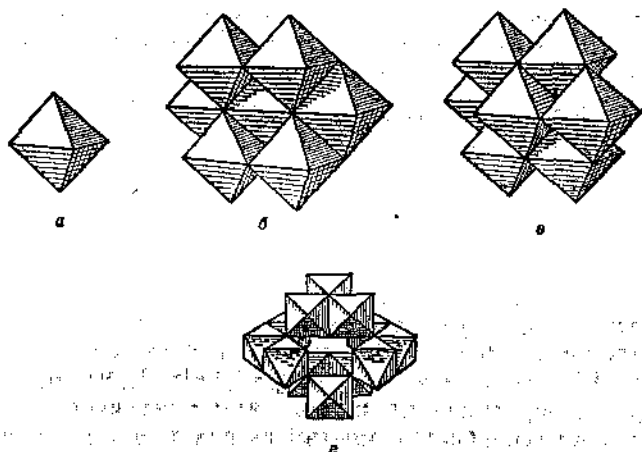
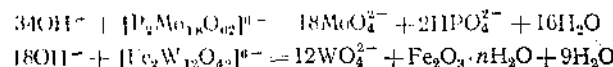


Рис. 30.В.2.а — схематическое изображение октаэдров  $MoO_6$  или  $WO_6$ , из которых построены некоторые изополи- и гетерополианионы; б — строение аниона парамolibдаты  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ; в — строение аниона октавольфрамата  $[W_8O_{26}]^{4-}$  (один октаэдр  $MoO_6$  полностью заслонен остальными семью октаэдрами); г — строение элемента  $W_{12}O_{48}$  в анионе додекавольфрамата.

Следует отметить, что по данным рентгеноструктурного анализа додекавольфрамат-ион имеет формулу  $W_{12}O_{40}^{10-}$  (рис. 30.В.2,г), что не согласуется с обычной аналитической формулой, в соответствии с которой нейтральная натриевая соль должна иметь анион

$W_{12}O_{41}^{10-}$ . Вероятно, формулу натриевой соли правильнее записывать не в виде  $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$ , а как  $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_{10}] \cdot 23H_2O$ , так как присутствующие в этом соединении атомы водорода не являются кислотными, а данные ЯМР-спектра указывают на присутствие OH-групп [14]. Обычно анионам в растворе приписывают формулу  $W_{12}O_{41}^{10-}$ , так как степень их гидратации неопределенна. Во всяком случае, несомненно, что этот ион состоит из двенадцати связанных между собой октаэдрических групп  $WO_6$ . Недавно было высказано предположение о том, что рентгеноструктурные и некоторые другие данные лучше соответствуют составу аниона  $W_{12}O_{42}^{12-}$  или его протонированной форме  $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$  [15].

**Гетерополиокислоты и их соли.** Эти соединения образуются при подкислении растворов молибдата или вольфрамата, содержащих другие оксо-анионы (например,  $PO_4^{3-}$  или  $SiO_4^{4-}$ ) или ионы других металлов. Известно по крайней мере 35 элементов, способных участвовать в качестве гетероатомов в таких соединениях. Свободные кислоты и большинство солей гетерополианионов очень хорошо растворимы в воде и в различных кислородсодержащих органических растворителях, таких, как простые эфиры, спирты и кетоны. При кристаллизации из воды гетерополиокислоты и их соли всегда получают в гидратированной форме. Подобно изополиокислотам, они разлагаются при действии сильных оснований



В отличие от изополиокислот многие гетерополиокислоты вполне устойчивы и не деполимеризуются в сильноокислых растворах; часто они сами являются сильными кислотами. Как правило, гетерополимолибдаты и вольфраматы небольших по размеру катионов, включая и катионы некоторых тяжелых металлов, растворимы в воде; соли более крупных катионов часто бывают нерастворимыми. Так, обычно нерастворимы соли  $Cs^+$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ ; иногда нерастворимы соли  $NH_4^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$ ; соли катионов  $[(\pi-C_5H_5)_2Fe]^+$ ,  $R_4N^+$ ,  $R_4P^+$  и алкалоидов всегда нерастворимы. В табл. 30.В.3 перечислены основные типы гетерополимолибдатов; многим из них точно или приближенно соответствуют вольфрамовые аналоги. В табл. 30.В.4 приведены примеры названий гетерополиокислот и их солей по номенклатуре, принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии.

**Строение изо- и гетерополианионов.** Во всех кристаллических соединениях, изученных рентгеноструктурным методом, атомы вольфрама и молибдена находятся в центре октаэдров, образованных атомами кислорода; все октаэдры соединены между собой либо общей вершиной, либо общим ребром, но никогда не соединяются общей гранью. На приводимых ниже структурных схемах группы  $MoO_6$



Таблица 30.В.3

## Основные типы гетерополимолибдатов

Отношение числа гетероатомов к числу атомов молибдена	Наиболее часто встречающиеся гетероатомы	Формулы анионов
1:12	Тип А: $PV, AsV, SiIV, GeIV, SnIV$ ( $\rho$ ), $TiIV, ZrIV$ Тип В: $CrIV, ThIV, SnIV$ ( $\rho$ )	$[X^n + Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
1:11	$PV, AsV, GeIV$	$[X^n + Mo_{12}O_{39}]^{(12-n)-}$ $[X^n + Mo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ (возможно, тримеры)
1:10	$PV, AsV, PtIV$	$[X^n + Mo_{10}O_{38}]^{(2x-(6-n)-)}$ (возможно, димеры)
1:9	$MnIV, NiIV$	$[X^n + Mo_9O_{37}]^{(10-n)-}$
1:6	$TeVI, IVn, CoIII, AlIII, CrIII, FeIII, RhIII$	$[X^n + Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$
2:18	$PV, AsV$	$[X_2^n + Mo_{18}O_{62}]^{(18-2n)-}$
2:17	$PV, AsV$	$[X_2^n + Mo_{17}O_x]^{(2x-102-2n)-}$
1m:6m <sup>a</sup>	$NiII, CoII, MnII, CuII, SeIV, PIII, AsIII, PV$	$[X^n + Mo_6O_x]_m^{m(2x-36-n)-}$

<sup>a</sup> Для вольфрамового аналога с  $CoII$  найдено, что  $m=2$ 

Таблица 30.В.4

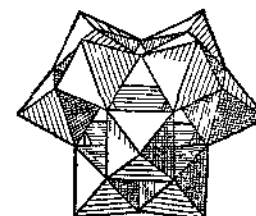
Некоторые типичные соли гетерополиокислот и их номенклатура<sup>a</sup>

Формула	Название по номенклатуре IUPAC
$Na_2[P^VMo_{12}O_{40}]$	12-молибденофосфат натрия; додекамолибденофосфат натрия
$H_2[P^VMo_{12}O_{40}]$	12-молибденофосфорная кислота; додекамолибденофосфорная кислота
$K_8[Co_2^{II}W_{12}O_{42}]$	Димерный 6-вольфрамокобальтат(II) калия; димерный гексавольфрамокобальтат(II) калия
$Na_8[SeIVMo_{12}O_{42}]$	12-молибденоцерат(IV) натрия; додекамолибденоцерат(IV) натрия

<sup>a</sup> Рекомендовано Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC)

или  $WO_6$  представлены в виде октаэдров; отдельно такой октаэдр показан на рис. 30.В.2,а. Судя по подробным рентгеноструктурным данным для полианионов, такие октаэдры часто бывают искаженными.

Среди изополианионов с подробно изученной структурой в кристалле следует указать на парамолибдат-ион  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  в соединении  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  и октамолибдат-ион  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  в  $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 5H_2O$ . Структура обоих ионов приведена на рис. 30.В.2, б и в. Метавольфрамат-ион, натриевая соль которого лучше всего представляется [14] формулой  $Na_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$  или  $Na_6[W_{12}O_{38}(OH)_2]$ , имеет такую же структуру, как рассматриваемые ниже гетерополианионы типа А с 12 атомами Мо или W (см. рис. 30.В.3). Строение паравольфрамат-иона в соли  $Na_{10}[W_{12}O_{38}(OH)_{10}] \cdot 23H_2O$  приведено на рис. 30.В.2, г.

Рис. 30.В.3. Строение 12-молибдено- и 12-вольфрамо-гетерополианионов типа А общей формулы  $[X_nM_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ 

Все гетерополианионы, содержащие 12 атомов молибдена и  $PV, AsV, TiIV$  и  $ZrIV$ , а также изоморфные им гетерополианионы с 12 атомами вольфрама и гетероатомами  $B^{III}, Ge^{VI}, PV, AsV$  и  $SiIV$  имеют структуру, приведенную на рис. 30.В.3. Ее можно представить в виде совокупности четырех групп, каждая из которых состоит из трех октаэдров  $MoO_6$  или  $WO_6$ . В каждой из этих групп один атом кислорода является общим для всех трех октаэдров, а сами группы связаны между собой атомами кислорода и ориентированы относительно друг друга так, что четыре атома кислорода (каждый из которых связывает по три октаэдра) сами образуют тетраэдр, расположенный в центре аниона. В гетерополианионах гетероатом находится в центре этого тетраэдра, а в ионе метавольфрамата тетраэдр остается пустым. Следует отметить, что все гетероатомы, входящие в состав 12-Мо(W)-гетерополианионов типа А (табл. 30.В.3), имеют достаточно малый радиус, чтобы поместиться в тетраэдре из атомов кислорода.

В состав 12-Мо(W)-гетерополиокислот типа В входят гетероатомы большего размера, чем в случае кислот типа А. Поэтому можно ожидать, что они будут иметь структуру, в которой гетероатом расположен в центре октаэдра из атомов кислорода. К сожалению, структура таких соединений неизвестна; но следует отметить, что у додекавольфрамата (рис. 30.В.2, г) в центре действительно находится октаэдр из атомов кислорода.

9-молибдено-гетерополианионы построены из октаэдров  $\text{MoO}_6$ , упакованных таким образом, что в центре возникает октаэдр из атомов кислорода. Структура такого аниона приведена на рис. 30.В.4. Более точное исследование этой структуры показало, что она

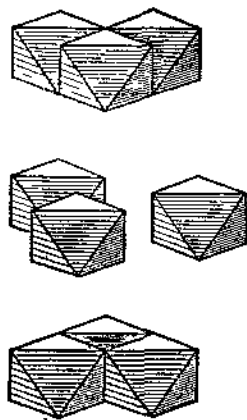


Рис. 30.В.4. Строение 9-молибдено-гетерополианиона  $[\text{X}_7\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{(10-n)-}$ , состоящего из девяти октаэдров  $\text{MoO}_6$ , в «расчлененном» виде. Если «собрать» все три группы октаэдров, то в центре образуется октаэдр из атомов кислорода, центр которого может быть занят гетероатомом.

асимметрична, и анионы, по-видимому, должны существовать в виде энантиоморфных форм. Однако разделить эти изомеры до сих пор не удалось.

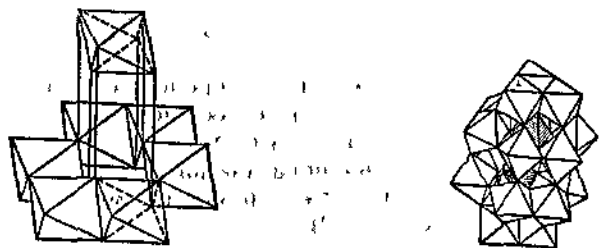


Рис. 30.В.5. Строение иона  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , центральный октаэдр  $\text{TeO}_6$  из рисунка выдвинут вверх, чтобы показать кольцо из шести октаэдров  $\text{MoO}_6$ .

Рис. 30.В.6. Строение димерного аниона  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ .

На рис. 30.В.5 показана структура аниона  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ . Шесть октаэдров  $\text{MoO}_6$  соединены ребрами и образуют кольцо с октаэдром

из атомов кислорода в центре; в этом октаэдре находится атом теллура. Несмотря на то что формально парамolibдат-ион  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  можно считать аналогом теллурического соединения, т. е. представить его в виде 6-молибдомolibдата  $[\text{MoMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , но в действительности этот ион построен несколько иначе, чем ион  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Возможно, что различные димерные 9-молибдено- и 9-вольфрамато-полианионы общей формулы  $[\text{X}_2\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$  имеют такую же структуру, как и ион  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , приведенный на рис. 30.В.6. Можно полагать, что этот ион образован из двух частей, каждая из

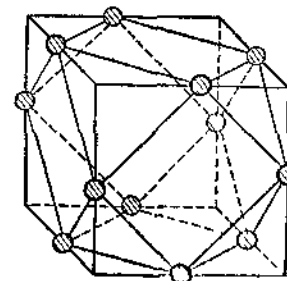


Рис. 30.В.7. Расположение атомов W в ионе  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  в 0.3 М водном растворе [Levy H. A., Aggar P. A., Daniel M. D., J. Chem. Phys., 30, 4186 (1959)].

которых получается из структуры 12-молибдено-гетерополианиона типа А (рис. 30.В.3) при удалении трех анионов  $\text{MoO}_6$ . 11-молибдено- и 10-молибдено-гетерополианионы также могут быть димерными, и такие димеры состоят из соответствующих фрагментов структуры 12-молибдата, но о строении всех этих ионов не известно ничего определенного.

Так же как и изополиоксиды, гетерополианионы подробно изучены в растворе. Рентгенографическое исследование растворов  $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показало, что в них содержатся ионы  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , структура которых показана на рис. 30.В.7. Подобное представление хорошо согласуется с результатами исследования структуры кристалла (рис. 30.В.3).

Наконец, следует отметить еще одно очень интересное обстоятельство. Несмотря на то что в гетерополианионах центральный атом окружен очень плотной оболочкой из атомов вольфрама и кислорода, обнаружено, что центральный атом все же может участвовать в некоторых окислительно-восстановительных реакциях, удалось даже изучить электронный обмен [16] между 12-вольфраматокобальтатом (II) и (III), где кобальт находится в центральном тетраэдре из атомов кислорода.

## 30.В.4. Галогениды и оксогоалогениды

И молибден, и вольфрам образуют соединения со всеми галогенами (см. табл. 30.В.5).

Таблица 30.В.5

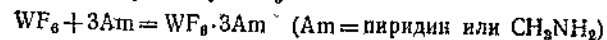
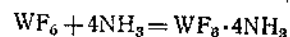
Фториды и хлориды молибдена и вольфрама<sup>a</sup>

II	III	IV	V	VI
	MoF <sub>3</sub> желто-коричневый, нелетучий	MoF <sub>4</sub> зеленый, нелетучий	(MoF <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> желтый, т. пл. 67°, т. кип. 213°	MoF <sub>6</sub> бесцветный, т. пл. 17,5°, т. кип. 35,0°
MoCl <sub>2</sub> <sup>b</sup> желтый	MoCl <sub>3</sub> темно-красный	WF <sub>4</sub> красно-коричневый, нелетучий	—	WF <sub>5</sub> бесцветный, т. пл. 2,3°, т. кип. 17,0°
WCl <sub>2</sub> <sup>b</sup> серый	—	MoCl <sub>4</sub> темно-красный	(MoCl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> зеленовато-черный, т. пл. 194°, т. кип. 628°	—
		WCl <sub>4</sub> черный	(WCl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> зеленовато-черный	WCl <sub>6</sub> синевато-черный, т. пл. 275°, т. кип. 346°

<sup>a</sup> Другие галогениды: MoBr<sub>3</sub>, MoBr<sub>4</sub>, MoBr<sub>5</sub>; MoI<sub>3</sub>, MoI<sub>4</sub>, MoI<sub>5</sub>; WBr<sub>3</sub>, WBr<sub>4</sub>, WBr<sub>5</sub>; WI<sub>3</sub>, WI<sub>4</sub>.

<sup>b</sup> Соединение кластерного типа.

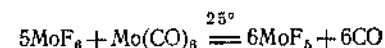
**Фториды.** При прямом фторировании металлов в обоих случаях образуются летучие диамагнитные гексафториды. Их химические свойства изучены не очень подробно. Гексафториды легко гидролизуются, и работа с ними требует исключительно тщательной осушки всей аппаратуры. Несмотря на то что сухие газы не действуют на стекло, в присутствии следов влаги вследствие гидролиза образуются небольшие количества HF. MoF<sub>6</sub> довольно легко восстанавливается и реагирует с органическими веществами; WF<sub>6</sub> менее реакционноспособен в обоих отношениях. WF<sub>6</sub> является кислотой Льюиса, о чем свидетельствуют следующие реакции:



Строение и, следовательно, истинное координационное число вольфрама в этих соединениях неизвестны. WF<sub>6</sub> реагирует также с SO<sub>3</sub>, образуя соединение состава WF<sub>6</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub>. MoF<sub>6</sub> и WF<sub>6</sub> медленно и не до конца взаимодействуют с NaF (хотя UF<sub>6</sub> реагирует полностью), превращаясь в кристаллическое твердое вещество состава MF<sub>6</sub> · 2NaF, возможно содержащее восьмикоординированный анион [17].

MoF<sub>3</sub> образуется при взаимодействии MoF<sub>6</sub> с Mo при ~400°; в этом соединении каждый атом молибдена окружен октаэдром из атомов фтора; оно построено аналогично трифторидам V, Cr, Fe, Ru и Ga.

При обработке карбонила молибдена фтором, разбавленным азотом, при -75° образуется вещество состава Mo<sub>2</sub>F<sub>9</sub>. Природа этого соединения не изучена, но при нагревании до 150° оно превращается в нелетучий фторид MoF<sub>4</sub> и летучий MoF<sub>5</sub>, конденсирующийся в охлаждаемой части реактора. MoF<sub>5</sub> можно также получить либо действием разбавленного инертным газом фтора на Mo при 400°, либо по реакции



По данным рентгеноструктурного исследования, кристаллический MoF<sub>5</sub> является тетрамером; структура его приведена на рис. 30.В.2 (стр. 347); такое же строение имеют и некоторые другие пентафториды [18], например NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub>; в отличие от них RuF<sub>5</sub> имеет искаженную структуру, ReF<sub>5</sub> до сих пор не получен, а α-UF<sub>5</sub> представляет собой бесконечную цепь из элементов UF<sub>6</sub>, связанных между собой фторными мостиками U—F—U. Во всех этих соединениях проявляется тенденция небольшого по размеру атома фтора образовывать одиночные, а не двойные мостики; последние характерны для более крупных атомов хлора и брома (см. стр. 438, ч. 2). Единственный низший фторид вольфрама WF<sub>4</sub> образуется при восстановлении WF<sub>6</sub> бензолом при 110°.

**Хлориды.** Прямое хлорирование металлов при повышенной температуре приводит к образованию WCl<sub>6</sub> и MoCl<sub>5</sub>. Гексахлорид молибдена, по-видимому, вообще не существует. WCl<sub>6</sub> умеренно летуч и в парах представляет собой мономер. Он растворим во многих органических растворителях, таких, как CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, спирт и эфир; слабо растворим в холодной воде, с которой он медленно реагирует, тогда как в теплой воде WCl<sub>6</sub> быстро гидролизует до вольфрамовой кислоты. Он восстанавливается первичными аминами, превращаясь в амидные комплексы низших состояний окисления.

MoCl<sub>5</sub> также умеренно летуч и мономерен в парах; мономер, вероятно, построен в виде тригональной бипирамиды. Однако в кристаллическом состоянии образуются димеры MoCl<sub>5</sub> с хлорными мостиками, так что координационное число каждого атома молибдена

становится равным шести. Димер, построен практически так же, как и  $Nb_2Cl_{10}$  (стр. 350).  $Mo_2Cl_{10}$  парамагнитен; величина его магнитного момента свидетельствует об очень слабом взаимодействии металл — металл ( $Mo-Mo=3,84$  А).  $Mo_2Cl_{10}$  растворим в бензоле и в

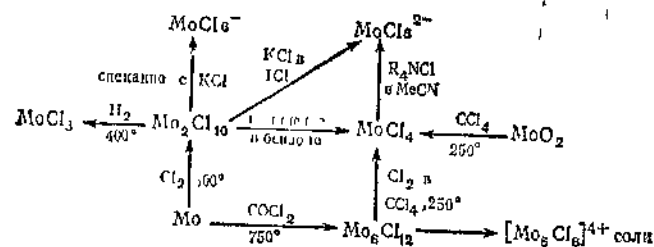


Рис 30 В.8 Методы синтеза хлоридов и хлоро-комплексов молибдена.

более полярных органических растворителях. В растворе он мономерен и, вероятно, сольватирован. Он способен отщеплять атом кислорода от кислородсодержащих растворителей, образуя оксосоединения; амины восстанавливают его, превращая в амидо-комплексы.  $Mo_2Cl_{10}$  легко гидролизуется водой. Некоторые из его реакций приведены на рис 30.В.8 и 30.В.9, где указаны методы получения

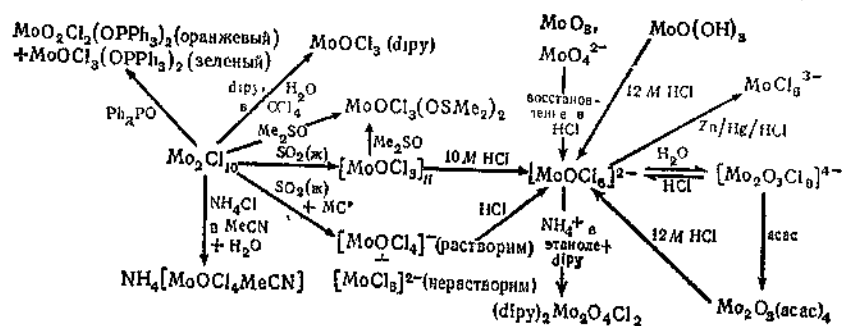


Рис 30 В.9 Некоторые методы получения и реакции пентахлорида и оксихлоридов молибдена.

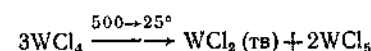
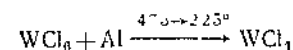
ния низших хлоридов и оксихлоридов. Тетрахлорид молибдена особенно неустойчив на воздухе из-за склонности к окислению и гидролизу.

Эти хлориды можно рассматривать как производные комплексного хлорида, например  $[Mo^{IV}Cl_9]^{3-}$ , образующиеся при дополнительной координации ионов галогенов; такие комплексы будут описаны ниже.

Все низшие хлориды вольфрама можно получить восстановлением  $WCl_6$  водородом при соответствующей температуре, давлении и времени реакции. В мягких условиях с максимальным выходом получается  $WCl_5$  в виде летучих черновато-зеленых игол, в парах  $WCl_5$  мономерен. По-видимому, еще не установлено, изоморфен ли кристаллический  $WCl_5$  пентахлориду молибдена.

Восстановление в более жестких условиях приводит к образованию  $WCl_4$  и  $WCl_3$ ; в этих же условиях, по-видимому, образуется также и  $WCl_2$ . При очень высокой температуре  $WCl_6$  восстанавливается до металла.

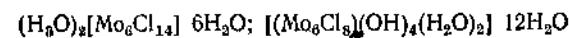
Тетрахлорид лучше всего получать [19], восстанавливая  $WCl_6$  алюминием в реакторе с температурным градиентом, при нагревании  $WCl_4$  диспропорционирует с образованием дихлорида



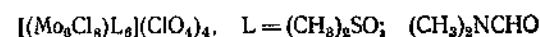
$WCl_4$  и получаемый аналогично  $WBr_4$  представляют собой черные иглы, их кристаллы изоморфны  $NbX_4$  и  $TaX_4$ . Оба соединения диамагнитны и, хотя это и не обязательно для конфигурации  $d^2$ , возможно, содержат связи металл — металл.

«Дигалогениды» молибдена и вольфрама не являются простыми соединениями. Установлено [20], что  $MoCl_2$  содержит группы  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ , характер которых будет рассмотрен в последующих разделах. Остальные ионы  $Cl^-$  координируются вокруг атомов молибдена и служат мостиками, связывающими группы  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ . Ион  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$  является типичным представителем группировок кластерного типа. Однако большая часть сведений о таком кластере была получена при исследовании именно «дигалогенидов». Некоторые производные этих соединений подробно охарактеризованы и также содержат кластерные группировки.

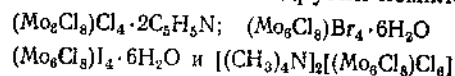
Лучше всего изучены соединения молибдена. В растворах « $MoCl_2$ » содержатся ионы  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ , строение которых представлено на рис. 30.В.10. Эта довольно устойчивая группировка способна присоединять дополнительно шесть лигандов, по одному на каждый атом Мо. Из свежеприготовленных растворов  $Mo_6Cl_{12}$  ионы  $Ag^+$  осаждают только четыре иона хлора. Из водных и спиртовых растворов можно получить следующие соединения [21, 22]:



и



Присутствие шести координированных групп в этих соединениях доказано; известно также много других комплексов, таких, как



которые, вероятно, построены аналогичным образом. Группа  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  неустойчива к действию таких сильных нуклеофилов, как  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ ; она является довольно необычным восстановителем. Известен ряд соединений с группой  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$ , но они изучены значительно меньше.

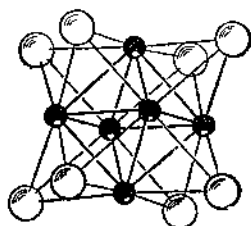


Рис. 30.В.10. Строение группы  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ , входящей в состав соединения  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, p. 440).

«Дигалогениды» вольфрама, по-видимому, аналогичны молибденовым комплексам, но о них известно сравнительно мало [22a]. Соединение  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]$  изоморфно [22b] молибденовому аналогу. Соединения вольфрама намного менее устойчивы;  $\text{WCl}_2$  — сильный восстановитель, при реакции его с водой выделяется водород.

### 30.В.5. Соединения включения с неметаллами

Молибден и вольфрам образуют твердые, тугоплавкие и химически инертные соединения с неметаллами, особенно с В, С, N и Si. Ценные свойства этих веществ обуславливают их применение (или возможность применения) для изготовления внутренних элементов обжиговых печей, газовых турбин, реактивных двигателей, пескоструйных насадок, режущего инструмента и т. д.

Как правило, все эти соединения или фазы можно получить непосредственным взаимодействием элементов при высокой температуре в атмосфере инертного газа или в восстанавливающей атмосфере водорода. Состав образующейся фазы определяется соотношением реагентов и температурой реакции. Нитриды можно также получать нагреванием металла в аммиаке.

Хорошо изучены бориды состава  $\text{M}_3\text{B}$ ,  $\text{MB}$ ,  $\text{MB}_2$  и  $\text{M}_2\text{B}_5$ . Во всех случаях, кроме  $\text{M}_2\text{B}_5$ , соответствующие фазы Mo и W имеют одинаковую структуру. Эти соединения служат хорошим примером разнообразия указанных ранее типов боридов (стр. 84, ч. 2). Так, фазы  $\text{M}_3\text{B}$  представляют собой плотную упаковку из атомов металла, в тетраэдрических пустотах которой находятся изолированные атомы бора; соединения состава  $\text{MB}$  известны в виде высоко- и низкотемпературной модификации, но обе формы содержат зигзагообразные цепи из атомов бора, проходящие сквозь решетку из атомов металла. Фазы  $\text{MB}_2$  и  $\text{M}_2\text{B}_5$  (часто они имеют нестехиометрический состав) представляют собой двумерную гексагональную сетку из атомов бора, пронизывающую решетку из атомов металла.

Карбиды и нитриды молибдена совершенно аналогичны соответствующим соединениям вольфрама; оба металла образуют следующие хорошо изученные фазы:  $\text{M}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_3\text{N}$ ,  $\text{MC}$  и  $\text{MN}$ . Все они являются соединениями включения. Фазы  $\text{M}_2\text{C}$  и  $\text{M}_3\text{N}$  структурно близки: атомы С и N находятся в октаэдрических (или слегка искаженных октаэдрических) пустотах гексагональной или кубической плотной упаковки из атомов металла. В фазах  $\text{MC}$  и  $\text{MN}$  атомы металла образуют кубическую плотную упаковку, а атомы С и N занимают октаэдрические пустоты.

Оба металла образуют ряд изоморфных силицидных фаз; из них наиболее изучены  $\text{M}_3\text{Si}$ ,  $\text{M}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{M}_5\text{Si}_3$  и  $\text{MSi}_2$ . Основу структуры фаз  $\text{M}_3\text{Si}$  и  $\text{M}_5\text{Si}_3$  составляют кубическая и гексагональная плотные упаковки из атомов металла, в пустотах которых находятся атомы кремния. Структура фазы  $\text{M}_2\text{Si}_2$  неизвестна. В  $\text{MSi}_2$  имеется гексагональная сетка из атомов кремния, которая образует полиэдр, состоящий из квадратных призм с пирамидальными концами; в центре каждого полиэдра находится один атом металла.

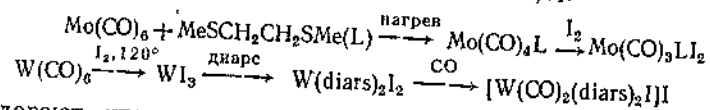
### 30.В.6. Комплексы

Химия молибдена и вольфрама резко отличается от химии хрома; это особенно заметно по комплексным соединениям. Трехвалентный хром образует множество кинетически инертных катионных комплексов, тогда как катионные комплексы молибдена и вольфрама встречаются довольно редко.

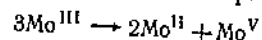
Комплексы в состояниях окисления 0 и I. К этому типу относятся исключительно комплексы с  $\pi$ -связывающими лигандами; они уже были рассмотрены в гл. 27 и 28, а в табл. 30.В.1 приведено несколько типичных для этих металлов примеров. Состав комплекса, которому приписывают формулу  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6\text{NO}]$ , не совсем ясен, но, по-видимому, эта формула все же справедлива. Известен обширный ряд [23] комплексов с общей формулой  $\text{M}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ . Если их

рассматривать как производные катиона  $\text{NO}^+$ , то это соединения нульвалентных Mo и W.

Комплексы молибдена(II) и вольфрама(II),  $d^4$ . За исключением ранее рассмотренных комплексов, содержащих группу  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ , все эти соединения получают в основном из гексакарбониллов Mo и W. Обычно в их состав входят группы CO или другие  $\pi$ -связанные лиганды; металл может иметь координационное число 6 или 7. К комплексам двухвалентных Mo и W относятся также  $\pi$ -циклопентадиенильные соединения  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_5\text{R}$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  и  $\text{W}$ ;  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и т. д.); эти комплексы построены либо в виде тригональной бипирамиды, либо (если считать, что группа  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  занимает три координационных места) это семикордационные соединения со структурой, близкой к структуре  $\text{NbOF}_6^{4-}$ . Комплексы, не являющиеся металлорганическими соединениями, можно получить, например, при помощи следующих реакций [24а,б]:



Полагают, что в диамагнитных семикордационных комплексах спаренные электроны находятся на низколежащих  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ -орбиталях. Другие комплексы  $\text{Mo}^{II}$  с *о*-фениленбисдиметиларсином были получены взаимодействием  $[\text{Mo}^{III}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  или  $[\text{Mo}^{III}\text{Cl}_6]^{3-}$  с диарсином в спиртовом растворе соляной кислоты. Ярко-желтый октаэдрический нейтральный хлорид  $\text{Mo}(\text{diars})_2\text{Cl}_2$ , вероятно, имеет *транс*-конфигурацию атомов хлора. Это соединение изоморфно аналогичным комплексам  $\text{Te}^{II}$ ,  $\text{Re}^{II}$  и  $\text{Fe}^{II}$ ; оно парамагнитно, причем величина магнитного момента близка к чистому спиновому значению конфигурации  $t_{2g}^4$  с двумя неспаренными электронами [25]. Паряду с этим комплексом при его синтезе образуется также соединение  $\text{Mo}^V$ , что позволяет предположить диспропорционирование соединения трехвалентного молибдена в присутствии диарсина



Молибден образует диамагнитные двухъядерные карбоксилаты [26а]  $[\text{Mo}(\text{OCOR})_2]_2$ , которые выделяются в виде желтых игл при взаимодействии карбоновых кислот с  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Эти соединения термически очень устойчивы, например, ацетат возгоняется при температуре выше  $300^\circ$ . Ацетат построен по типу ацетата меди с четырьмя мостиковыми карбоксилатными группами и очень коротким расстоянием Mo—Mo [26б], которое, вероятно, объясняется образованием кратной связи металл—металл, аналогичной связи в изоэлектронных ионах  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$  (стр. 42 и 398).

Комплексы молибдена(III) и вольфрама(III),  $d^3$ . Катионные комплексы в основном образует Mo. Молибден(III) можно получить

в водном растворе восстановлением его соединений в высших состояниях окисления; природа образующихся при этом частиц зависит от условий проведения реакции, но такие растворы, обычно имеющие красный цвет, неустойчивы на воздухе. Действием 1,10-фенантролина или 2,2'-дипиридила на  $\text{K}_2\text{MoCl}_6$  в водно-спиртовой соляной кислоте получают соединения  $[\text{Mo}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Mo}(\text{dipy})_3]\text{X}_3$  [27]. Известен только один одноядерный катионный комплекс  $\text{W}^{III}$  — это семикордационный ион  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diars})\text{Br}_2]^+$ ; он был получен [24б] при окислении бромом соответствующего соединения  $\text{W}^{II}$ ; его магнитный момент ( $\mu_{\text{эф}} = 1,54 \mu_B$ ) соответствует спин-спаренной конфигурации  $d^4$ .

Молибден(III) образует комплексы типа  $[\text{MoX}_6]^{3-}$  с различными галогенами и псевдогалогенами. При длительном электролитическом восстановлении раствора  $\text{MoO}_3$  в концентрированной соляной кислоте образуется зеленый раствор, в котором  $\text{Mo}^{III}$  находится в виде хлоридных комплексов. При действии крупных катионов щелочных металлов из этого раствора можно осадить соли анионов  $[\text{MoCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . Эти соли красного цвета довольно устойчивы в сухом воздухе, но быстро гидролизуются и окисляются в присутствии воды; они являются сильными восстановителями.

$\text{K}_2\text{MoCl}_6$  реагирует с расплавленной  $\text{KHF}_2$ , образуя коричневые кубические кристаллы  $\text{K}_3\text{MoF}_6$ . В растворе  $\text{KCN}$ , не содержащем кислорода, эта соль превращается в черное кристаллическое соединение  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; в присутствии кислорода образуется комплекс четырехвалентного молибдена  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В растворах тиоцианатов щелочных металлов даже в присутствии кислорода образуются соли общей формулы  $\text{M}_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ион  $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$  со связью Mo—N можно получить непосредственно электролитическим восстановлением молибдата аммония на гладком платиновом катоде в присутствии избытка  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Цианиды  $\text{Mo}^{III}$  и  $\text{W}^{III}$ , а также гексацианиды двухвалентных Mo и W можно получить сухим способом при восстановлении водородом октацианидов [28].

Трисацетилацетонат молибдена представляет собой неустойчивое на воздухе вещество темного коричнево-пурпурного цвета; его получают нагреванием  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  или  $\text{K}_2\text{MoCl}_6$  в ацетилацетоне. Красная кристаллическая соль  $\text{K}_2\text{Mo}(\text{CN})_6$  имеет небольшой магнитный момент; возможно, что в двухъядерном анионе есть связь Mo—Mo.

Магнитные свойства и спектры комплексов  $\text{Mo}^{III}$  в той степени, в которой они изучены, можно удовлетворительно объяснить при помощи теории поля лигандов. В октаэдрических комплексах должно быть три неспаренных электрона, и величина магнитного момента, как и в случае октаэдрических комплексов  $\text{Cr}^{III}$ , лишь ненамного ниже чистого спинового значения ( $3,86 \mu_B$ ) за счет спин-орбитального взаимодействия. Так, магнитный момент комплексов  $[\text{Mo}(\text{phen})_3]^{3+}$ ,

$[\text{Mo}(\text{dipy})_3]^{3+}$ ,  $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{MoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$  находится в пределах  $3,7-3,85 \mu\text{в}$ . В спектре  $\text{MoCl}_6^{3-}$  наблюдаются переходы  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  и  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ ; судя по энергиям этих переходов, параметр  $\Delta$  равен  $19\,200 \text{ см}^{-1}$ , тогда как параметр Рака  $B=435 \text{ см}^{-1}$ . В случае  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$  величина  $\Delta$  составляет только  $13\,600 \text{ см}^{-1}$ . Эти данные хорошо иллюстрируют положение о том, что при переходе к комплексам следующего переходного ряда величина  $\Delta$  возрастает на  $\sim 30\%$  (стр. 70). Величина параметра  $B$  составляет  $\sim 70\%$  значения  $B$  для свободного иона  $\text{Mo}^{3+}$ , такое изменение величины  $B$  также весьма типично (см. стр. 93).

Единственным известным октаэдрическим комплексом молибдена(III)  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет магнитный момент, равный  $1,75 \mu\text{в}$ , что свидетельствует о наличии у него только одного неспаренного электрона. В любой из двух предполагаемых форм аниона этой соли,  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$  или  $[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ , поле лигандов имеет низкую симметрию. Наличие только одного неспаренного электрона можно объяснить тем, что энергия одной или двух  $d$ -орбиталей значительно ниже энергии остальных орбиталей.

Кроме упомянутого выше катионного комплекса  $\text{W}^{\text{III}}$  образует только один комплексный анион  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ ; его можно выделить в виде желто-зеленой соли, которая образуется при электрическом или химическом восстановлении солянокислого раствора  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Ион  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  состоит из двух октаэдров с общей тригональной гранью; все девять вершин обоих октаэдров заняты атомами хлора, три из них образуют мостики. Магнитные свойства соли  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  изучали две группы исследователей. В соответствии с данными одной из них вещество диамагнитно, другие авторы утверждают, что оно слабо парамагнитно и восприимчивость его отвечает магнитному моменту, равному всего лишь  $0,46 \mu\text{в}$  на один атом вольфрама. Оба результата свидетельствуют о том, что электроны соседних атомов вольфрама спарены, если не полностью, то в значительной степени. Более раннее сообщение об открытии другого полиядерного иона,  $\text{W}_3\text{Cl}_{14}^{3-}$ , по-видимому, оказалось ошибочным; приписываемая ему красная окраска объясняется примесью иона  $[\text{W}^{\text{IV}}\text{Cl}_5\text{OH}]^{2-}$  [29a].

**Комплексы молибдена(IV) и вольфрама(IV),  $d^2$ .** Полагают, что при восстановлении  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  двухвалентным оловом или другими реагентами, а также при окислении  $\text{Mo}^{\text{III}}$  в качестве промежуточных продуктов образуются неустойчивые соединения  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ; при некоторых условиях их можно получить в водном растворе, смешивая растворы  $\text{Mo}^{\text{III}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  [29b]. Некоторые комплексные анионы  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  и  $\text{W}^{\text{IV}}$  удается выделить в чистом виде. Темно-зеленые соли щелочных металлов, например  $\text{K}_2\text{MoCl}_6$ , образуются при взаимодействии  $\text{MoCl}_5$  с  $\text{MCl}$  в растворе  $\text{HCl}$ ; желтые тетрааммониевые соли можно получить в жидкой  $\text{SO}_2$ . Аналогичные красные вольфрамо-

вые соли получают нагреванием  $\text{WCl}_6$  с  $\text{KI}$  при  $130^\circ$ . Очевидно, эти соединения содержат октаэдрические галогенидные анионы, так как они построены, вероятнее всего, по типу  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  [30]. При восстановлении  $\text{WCl}_6$  алифатическими аминами образуются аминные соли  $\text{K}_2[\text{WCl}_5\text{OH}]$  и подобные ей соли можно получить восстановлением вольфрамов в соляной кислоте.

Магнитные моменты солей  $\text{W}^{\text{IV}}$ , а также оранжевого комплекса  $\text{WCl}_4(\text{py})_2$  (образующегося из  $\text{K}_2\text{WCl}_6$  при действии пиридина или при обработке  $\text{WCl}_4$  пиридином) значительно ниже чисто спиновых значений для двух неспаренных электронов. Некоторые из этих соединений антиферромагнитны. Соли аниона  $\text{WCl}_6^{2-}$  построены по типу солей  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , антиферромагнетизм которых обусловлен взаимодействием атомов металла через соседние атомы хлора; по-видимому, таким же образом можно объяснить и магнитные свойства указанных соединений вольфрама.

Восьмикоординационный диамагнитный комплекс  $\text{MoCl}_4(\text{OAsPh}_3)_4$ , не проводящий электрического тока, получают при взаимодействии  $\text{MoCl}_4$  с окисью трифениларсина. Это единственный известный пример соединений такого рода [31]. Получено несколько соединений общей формулы  $\text{MoCl}_4\text{L}_2$ , но координационное число молибдена в них неизвестно [27, 32].

Гексафторомолибдаты, например темно-коричневую соль  $\text{Na}_2\text{MoF}_6$ , можно получить восстановлением  $\text{MoF}_6$  избытком  $\text{NaI}$ ; гексафторомолибдаты(IV) значительно более устойчивы к гидролизу, чем соединения  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

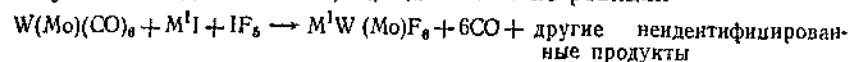
Наиболее важными комплексами  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  и  $\text{W}^{\text{IV}}$  являются октацианиды  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Октацианиды молибдена образуются в растворе  $\text{Mo}^{\text{III}}$  или  $\text{Mo}^{\text{V}}$  при действии большого избытка цианистого калия. В первом случае, как уже указывалось, должен присутствовать молекулярный кислород, играющий роль окислителя, во втором случае причина восстановления не установлена. Оба аниона очень устойчивы и термически, и по отношению к гидролизу, а также к действию кислот и окислителей. Они окисляются только очень сильными окислителями, например  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  или  $\text{MnO}_4^-$ , с образованием соответствующих желтых октацианидов  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{W}^{\text{V}}$ , которые, подобно комплексам четырехвалентных металлов, можно выделить либо в виде солей, либо в виде свободных кислот типа  $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Анионы  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  и  $\text{W}^{\text{IV}}$ , а также соответствующие комплексы  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{W}^{\text{V}}$  легко подвергаются фотолизу, который сопровождается отщеплением групп  $\text{CN}^-$ , однако ни о продуктах реакции, ни о ее механизме нет достаточных сведений [33a].

Строение иона  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$  уже было рассмотрено ранее (стр. 357). Учитывая, что октацианиды диамагнитны, можно предположить, что некоторое искажение кубической конфигурации вызывает достаточно большое расщепление уровней  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , благо-



даря чему происходит спаривание двух электронов на нижнем уровне. Результаты исследования спектра комбинационного рассеяния иона  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  свидетельствуют о том, что этот комплекс построен в виде квадратной антипризмы, а не додекаэдра (стр. 161, ч. 1), как это предполагалось ранее на основании рентгеноструктурных данных. Не ясно, является ли это противоречие результатом ошибки эксперимента или следствием того, что кристаллическая соль при растворении в воде изменяет свою конфигурацию. Второе предположение представляется, пожалуй, наиболее вероятным, если учесть небольшие различия в устойчивости обеих конфигураций (стр. 161, ч. 1).

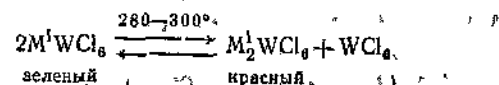
Комплексы молибдена(V) и вольфрама(V),  $d^1$ . За исключением нескольких хлоралкоксидов, например голубого парамагнитного вещества  $\text{WCl}_5(\text{OEt})_2$  и красного диамагнитного  $\text{WCl}_4(\text{OEt})_2$  [336], все эти комплексы являются анионами и в качестве лигандов содержат кислород, галогены, тиоцианатные или цианидные группы. Анионы гексафторомолибдата(V) и гексафторовольфрамата(V) можно получить в виде солей Na, K, Rb или Cs по реакции



Здесь  $\text{IF}_5$  служит одновременно фторирующим агентом и растворителем. Эти комплексы антиферромагнитны (точка Нзеля порядка 100—150° K) вследствие значительного межионного спин-спинового взаимодействия. Такое взаимодействие возникает за счет перекрывания орбиталей ионов фтора соседних групп  $[\text{MF}_6]^-$  в кристалле. Это обменное взаимодействие в принципе аналогично взаимодействию, которое имеет место в галогенидах и халькогенидах некоторых двухвалентных металлов первого ряда переходных элементов (см. стр. 89). Конечно, при подобном объяснении предполагают, что  $d\pi(t_2)$ -орбитали металла в значительной степени перекрываются  $p\pi$ -орбиталями ионов фтора.

При определенных условиях из описанной выше реакционной системы удастся также выделить соли  $\text{K}_3\text{MoF}_6$  и  $\text{K}_3\text{WF}_6$ . Неизвестно, являются ли эти соединения 8-координационными или нет.

Черные кристаллы тетраэтиламмониевой соли аниона  $\text{MoCl}_6^-$  образуются при взаимодействии  $\text{MoCl}_5$  с  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Соответствующие зеленые соли  $\text{WCl}_6^-$  и  $\text{WBu}_4^+$  можно получить аналогичным путем, а также другими способами [34]. Магнитные моменты этих комплексов ниже чисто спиновых значений, а  $\text{Et}_4\text{NWCl}_6^-$  действительно антиферромагнитен. Эти соли разлагаются термически с образованием красного комплекса  $\text{W}^{\text{IV}}$



Комплексы молибдена(VI) и вольфрама(VI),  $d^0$ . Большинство этих комплексов — анионы, в которых лигандами являются атомы фтора и (или) кислорода.

Взаимодействием  $\text{W}(\text{CO})_6$  с  $\text{IF}_5$  (растворитель) в присутствии KI получают соединения состава  $\text{K}_2\text{WF}_6$ . Элементарная ячейка кристалла этой соли, а также соединений  $\text{CsWF}_6$  и  $\text{RbWF}_6$  — кубическая, но размеры координационного полиэдра, образованного атомами вольфрама, пока неизвестны. Аналогичные соединения с группой  $\text{MF}_6^-$  образуются при взаимодействии  $\text{MF}_6$  с  $\text{NOF}$  и  $\text{NO}_2\text{F}$  в виде солей катионов  $\text{NO}^+$  и  $\text{NO}_2^+$  [35], структура которых также неизвестна.

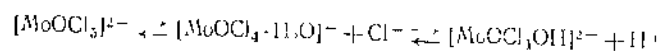
### 30.В.7. Кислородные соединения

Известно много соединений молибдена V и VI, в которых один или несколько атомов кислорода связаны с атомом молибдена кратной связью; такую связь обычно обозначают как  $\text{M}=\text{O}$ , как как это действительно почти двойная связь. Природа таких связей была уже рассмотрена ранее (стр. 202, ч. 2). Известны также кислородсодержащие соединения с линейными мостиками  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ , по-видимому, бывают также и нелинейные кислородные мостики. Химия кислородных соединений молибдена во многом напоминает химию подобных соединений хрома, несмотря на то что для вольфрама также известны некоторые аналогичные соединения, наиболее широко изучена химия кислородных соединений молибдена. Некоторые важные превращения с участием кислородных соединений Mo приведены на рис. 30.В.9.

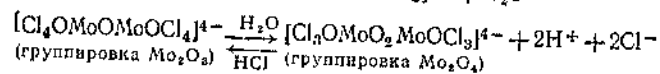
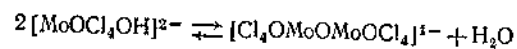
Соединения молибдена(V). Оксхлорид  $\text{MoOCl}_3$  — темно-коричневое нелетучее твердое вещество, которое лучше всего получать сольватолизом  $\text{MoCl}_5$  в жидком  $\text{SO}_2$  или восстановлением  $\text{MoOCl}_4$  кипящим толуолом [36], вероятно, это соединение имеет структуру  $\text{NbOCl}_3$  (рис. 30.В.5). Поскольку  $\text{MoCl}_5$  может отщеплять кислород не только от  $\text{SO}_2$ , но и от других доноров кислорода, таких, как  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}$  и т. д., при взаимодействии с такими лигандами образуются октаэдрические комплексы типа  $\text{MoOCl}_2(\text{OSMe}_2)_2$  [37]; в этих одноядерных соединениях, по-видимому, есть связи  $\text{Mo}=\text{O}$ . Ион  $\text{MoOCl}_4^-$  можно рассматривать как продукт присоединения иона  $\text{Cl}^-$  к молекуле  $\text{MoOCl}_3$  (см. ниже).

Широкий набор соединений  $\text{Mo}^{\text{V}}$  можно получить восстановлением молибдатов или  $\text{MoO}_3$  в кислом растворе; восстановление можно вести как химическими способами (например, встряхивая со ртутью), так и электролитически. Характер образующихся продуктов реакции в сильной степени зависит от природы анионов, значения pH среды и концентрации реагентов. Вероятно, наиболее важ-

ные соединения, которые получают таким способом, — разнообразные соли изумрудно-зеленого иона  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ ; их часто используют в качестве исходных соединений для синтеза других комплексов  $\text{Mo}^V$ . Эти соли можно получить восстановлением солянокислых растворов  $\text{Mo}^{VI}$  или из  $\text{MoCl}_5$ . Растворы  $\text{MoCl}_5$  в кислородсодержащих растворителях, как известно, содержат оксо-комплексы, и для синтеза можно использовать зеленые растворы  $\text{MoCl}_5$  в этаноле или метаноле. При насыщении раствора  $\text{MoCl}_5$  в концентрированной соляной кислоте, содержащей хлорид одновалентного металла, газообразным  $\text{HCl}$  получают кристаллические соли типа  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ . Эти соли парамагнитны;  $\mu_{\text{эф}} \sim 1,67$  ед., что свидетельствует о наличии одного неспаренного электрона, а также о слабом антиферромагнетизме или о каких-то других эффектах [38a]. Анион  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  подробно изучен в растворе и в кристаллическом состоянии; электронный спектр аниона можно объяснить, учитывая сильное тетрагональное искажение его октаэдрической симметрии [38b]. Если раствор  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  содержит менее 10M  $\text{HCl}$ , то его окраска углубляется, а парамагнетизм  $\text{Mo}^V$  понижается. Основываясь на изменениях электронных спектров поглощения и спектров ЭПР, можно предположить, что при уменьшении кислотности раствора происходит димеризация анионов, связанная с образованием кислородных мостиков. По-видимому, в 4–10 M  $\text{HCl}$  образуются два разных димера: парамагнитный и диамагнитный; при концентрации  $\text{HCl}$  ниже 2M растворы полностью диамагнитны. Анионы  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  не существуют в более разбавленных растворах  $\text{HCl}$ , чем 4M. Природа образующихся соединений окончательно не установлена. Вероятно, сначала происходит реакция



в которой отщепляется ион хлора, находящийся в *транс*-положении по отношению к кислороду и более лабильный за счет *транс*-эффекта. Затем происходит конденсация двух анионов с образованием связи  $\text{Mo—O—Mo}$



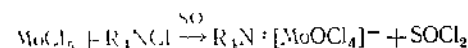
Об образовании аниона  $[\text{MoOBr}_5]^{2-}$  в растворе  $\text{HBr}$  нет никаких сведений; по-видимому, в этих растворах соединения  $\text{Mo}^V$  и  $\text{Mo}^{VI}$  димерны [39].

О геометрии таких соединений с кислородными мостиками известно немного; почти все оксо-комплексы  $\text{Mo}^V$  содержат группировки  $\text{MoO}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  или  $\text{Mo}_2\text{O}_4$ ; имеются немногочисленные сведения

об образовании катионов типа  $\text{MoO}^{3+}$ , но зато описано большое число анионных и нейтральных комплексов [40]. Так, известны такие комплексы, как  $\text{MoOCl}_3(\text{dipy})$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{dipy})_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_2(\text{dipy})_2$  и оксалаты типа  $\{[\text{MoO}(\text{ox})\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}_2\}^{2-}$ . В последнем из них — двухъядерном анионе [40b] — имеется два кислородных мостика, и диамагнетизм этого соединения явно определяется существованием связи  $\text{Mo—Mo}$  (2,51 Å). Показано, что этилксантатный комплекс  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2\text{MoO}]_2\text{O}$  построен из двух искаженных октаэдров, соединенных между собой линейной связью  $\text{Mo—O—Mo}$ ; атомы кислорода в *цис*-положениях к мостику связаны с атомами  $\text{Mo}$  двойной связью [40b]. При действии на  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  ацетилацетона образуется коричневое диамагнитное соединение  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{acac})]_2\text{O}$  [41]; в этом случае должны быть *дл—дл*-связи, за счет которых образуется мостик  $\text{Mo—O—Mo}$ , вероятно линейный, как и в ксантатном комплексе.

С некоторыми анионами, особенно с этилендиаминтетраацетатом и его производными, образуются очень устойчивые оксо-комплексы молибдена(V) [42]. Так, из диэтилентриаминпентауксусной кислоты и  $\text{Mo}^V$  в 3 M  $\text{HCl}$  получают вполне устойчивое на воздухе кристаллическое вещество, которому приписывают формулу  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OEDP})_2\text{H}_2\text{H}_2\text{K}]$ ; устойчивые комплексы дает также 8-оксихинолиновая и фоновая оксикислота.

Ранее были упомянуты соли типа  $[\text{MoOCl}_4]^-$  [43], которые можно считать производными как  $\text{MoOCl}_5$ , так и  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ . Эти соли лучше всего получают в дихлор  $\text{SO}_2$ , например



Окраска этих солей зависит от катиона; рубидиевая и цезиевая соли бледно-зеленые, пиридиниевая соль желтого цвета. Электронные спектры кристаллов и растворов (в  $\text{SO}_2$ ) разные; можно сказать, что кристалл состоит из октаэдрических комплексов  $\text{Mo}^V$ ; здесь может иметь место взаимодействие типа  $\text{Mo=O} \rightarrow \text{Mo=O}$ . В растворе, несомненно, содержатся сольватированные ионы  $[\text{MoOCl}_4\text{OSO}]^-$ ; известны сольватированные соли подобного типа, например  $\text{K}[\text{MoOCl}_4 \cdot \text{MeCN}]$ .

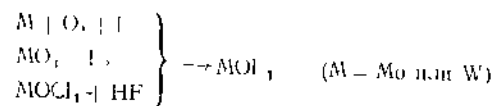
Вольфрам(V) образует несколько комплексов, аналогичных комплексам молибдена. Так, при восстановлении аниона  $\text{WO}_2^{2-}$  в 12M  $\text{HCl}$  можно получить кристаллические соли аниона  $[\text{WOC}_2\text{H}_3]^{2-}$ ; известны также соли анионов  $[\text{WOC}_2\text{H}_4]^-$  и  $[\text{WOC}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ .

Соединения  $\text{Mo}^{VI}$  и  $\text{W}^{VI}$ . Оксогалогениды обоих металлов представляют собой летучие нейтральные соединения типа  $\text{MOX}_4$  и  $\text{MO}_2\text{X}_2$ . Молибденовые соединения менее устойчивы, чем соответствующие соединения вольфрама, но все они быстро гидролизуются в присутствии воды. Оксогалогениды образуются в качестве побочных продуктов при галогенировании металлов в случае, если ме-

талл не был вначале очень тщательно восстановлен, а реакционная система не освобождена от следов кислорода.

$\text{MoOCl}_4$  представляет собой зеленые кристаллы (т. пл.  $101-103^\circ$ ); удобнее всего его получить выпариванием красных растворов, образующихся при кипячении  $\text{MoO}_3$  с  $\text{SOCl}_2$  [44]; вещество разлагается на  $\text{MoOCl}_3$  даже при  $25^\circ$  и легко восстанавливается органическими растворителями до соединений  $\text{Mo}^V$ .

$\text{MoOF}_4$  и  $\text{WO}_2\text{F}_4$  можно получить при помощи одних и тех же реакций



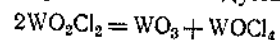
Оба соединения — бесцветные летучие твердые вещества; они менее реакционноспособны, чем соответствующие гексафториды.

Опубликовано сообщение о синтезе  $\text{WO}_2\text{F}_2$ , однако есть сомнения в существовании этого вещества.  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  можно получить действием  $\text{HF}$  на  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ; это белое твердое вещество, возгоняющееся при  $270^\circ$  и 1 атм.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  лучше всего получать действием хлора на сухую  $\text{MoO}_2$  при нагревании. Это вещество довольно летуче и растворимо в воде, но при этом гидролизует. Рентгенографически показано, что в парах  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  существует в виде тетраэдрических молекул.

При действии сухого  $\text{HCl}$  на  $\text{MoO}_3$  при  $150-200^\circ$  образуется вещество состава  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это бледно-желтое, очень летучее соединение растворимо в различных полярных органических растворителях. Строение его неизвестно; можно полагать, что ему отвечает формула  $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ .

При нагревании  $\text{WO}_3$  с парами  $\text{CCl}_4$ , фосгена или  $\text{PCl}_5$  одновременно образуется два оксохлорида вольфрама. Их нетрудно разделить, так как  $\text{WOCl}_4$  значительно менее летуч, чем  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ . При нагревании выше  $200^\circ$  происходит следующая реакция:



$\text{WOCl}_4$  образует алые кристаллы; в парах это соединение мономерно и окрашено в красный цвет; оно отличается высокой реакционной способностью и бурно гидролизуетс водой.  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  имеет вид желтых кристаллов; это вещество не столь реакционноспособно, как тетрахлорид; в холодной воде оно гидролизуетс довольно медленно.

Известно несколько диоксо-комплексов; в случае некоторых из них при помощи ИК-спектров было установлено, что атомы кислорода находятся в *транс*-положениях; примерами могут служить анионы  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  и  $[\text{WO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . К числу диоксо-комплексов с неизвестной конфигурацией относятся  $\text{MoO}_3(\text{асас})_2$  (его получают

кипячением  $\text{MoO}_3$  с ацетилацетоном), а также соединения типа  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  [45] и  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ . Некоторые сульфатные оксо-комплексы, структура которых неизвестна, например  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$ , получают нагреванием  $\text{MoO}_3$  с концентрированной серной кислотой. Известны также соли, которые, по-видимому, содержат анионы  $[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{SO}_4]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{SO}_4]^{4-}$ ; их получают нагреванием сульфатных оксо-комплексов молибдена с сульфатами металлов.

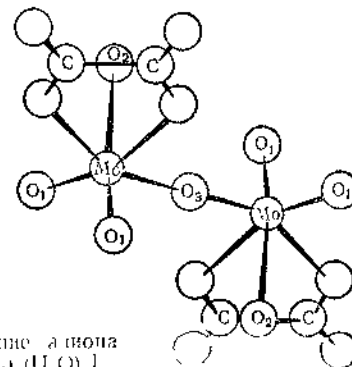


Рис. 30.В.11. Строение аниона соли  $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

$\text{Mo}^{VI}$  образует различные двухъядерные оксо-комплексы, содержащие группы  $\text{Mo}=\text{O}$  и  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ . Лучшее изучение структура аниона соли  $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Этот анион имеет центр симметрии [11]; строение его приведено на рис. 30.В.11; мостиковая группа  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  в нем линейна и симметрична.

Известен ряд  $\pi$ -циклопентаденилокси-комплексов молибдена, например  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoO}_2\text{Cl}$  и  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoO}_2]_2\text{O}$  [46].

### 30.Г. ТЕХНЕЦИЙ И РЕНИЙ

По химическим свойствам технеций и рений близки между собой и заметно отличаются от марганца, несмотря на некоторую аналогию в стехиометрии, например в случае  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$ , а также на сходство ряда комплексов, содержащих лиганды  $\pi$ -типа, таких, как карбонилы. Для марганца наиболее устойчивым и характерным является двухвалентное состояние; как правило, марганец образует высокоспиновые комплексы; низкоспиновые комплексы или соединения встречаются довольно редко. Большинство соединений и комплексов технеция и рения являются низкоспиновыми. Для технеция и рения не известно ни одного простого двухзарядного катиона; эти элементы вообще очень редко образуют простые катионные комплексы, хотя при катодном восстановлении раствора  $\text{TcO}_4^-$  в фосфатном буфере можно получить легко окисляющийся

Таблица 30 Г 1  
Состояния окисления и стереохимия соединений технеция и рения

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
Tc <sup>-1</sup> , Re <sup>-1</sup>	5	?	[Re(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
Tc <sup>0</sup> , Re <sup>0</sup> , d <sup>7</sup>	6	Октаэдр	Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> , Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>
Tc <sup>1</sup> , Re <sup>1</sup> , d <sup>6</sup>	6	π Комплекс	π C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Re(CO) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , π C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Re(CO) <sub>3</sub>
	6	Октаэдр	Re(CO)Cl, K <sub>5</sub> [Re(CN) <sub>6</sub> ], Re(CO) <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> Cl, [(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC) <sub>3</sub> Re] <sup>+</sup> ReX (X=Br, I)
Tc <sup>II</sup> , Re <sup>II</sup> , d <sup>6</sup>	5	?	Re(diaars)Cl, 1 (diaars)Cl
	6	Октаэдр	Re(diaars)Cl, 1 (diaars)Cl
Tc <sup>III</sup> , Re <sup>III</sup> , d <sup>4</sup>	5	π-Комплекс	(π-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )ReCl (π-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )ReH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	5	Тригональная бипирамида (?)	(Ph <sub>3</sub> PO) <sub>2</sub> ReCl <sub>3</sub>
	6	Октаэдр	[Tc(diaars) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , ReCl <sub>2</sub> acac(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	6	Тригональная призма	Re(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Tc <sup>IV</sup> , Re <sup>IV</sup> , d <sup>3</sup>	?	Кластеры <sup>a</sup>	Re <sub>2</sub> X <sub>9</sub> <sup>2-</sup> , Re <sub>3</sub> X <sub>9</sub> <sup>n-</sup> , Re <sub>3</sub> X <sub>9</sub> L <sub>3</sub>
	4 <sup>a</sup>	Кластеры (?)	ReF <sub>4</sub> , ReCl <sub>4</sub>
	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	K <sub>2</sub> TcCl <sub>6</sub> , K <sub>2</sub> ReCl <sub>6</sub> , ReI <sub>4</sub> py <sub>2</sub> , TcCl <sub>4</sub> , [Re <sub>2</sub> OCl <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup> , ReCl <sub>4</sub> diaars
Tc <sup>V</sup> , Re <sup>V</sup> , d <sup>2</sup>	7	?	[ReCODiaars <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>
	5	Тригональная бипирамида?	ReCl <sub>5</sub> , ReF <sub>5</sub> , NReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		Квадратная пирамида	[ReOX <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	ReOCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , [ReOCl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>
	7	?	ReOCl <sub>3</sub> (diaars)
Tc <sup>VI</sup> , Re <sup>VI</sup> , d <sup>1</sup>	8	Додекаэдр (?)	[Re(diaars) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , K <sub>3</sub> [Re(CN) <sub>6</sub> ]
	6	Октаэдр	ReO <sub>3</sub> , ReF <sub>6</sub>
	7	?	ReOCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
	8	Додекаэдр (?)	[Re(CN) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
Tc <sup>VII</sup> , Re <sup>VII</sup> , d <sup>0</sup>	4 <sup>a</sup>	Тетраэдр	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ReO <sub>3</sub> Cl, Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	6	Октаэдр	ReO <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	7	?	ReF <sub>7</sub>
	8	Архимедова антипризма	KReF <sub>8</sub>
	9	См. стр. 409	ReH <sub>9</sub> <sup>2-</sup>

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния

зеленый раствор Tc<sup>III</sup>; подобное наблюдение сделано и в отношении рения. Как правило, наиболее устойчивы высшие состояния окисления Tc и Re. Для технеция наиболее характерны состояния окисления IV и VII, состояния III, V и VI трудно синтезировать, и они мало изучены, а Tc<sup>II</sup> встречается всего лишь в нескольких комплексах. Рений в состоянии окисления VI можно получить лишь с трудом; наиболее распространены состояния окисления III, IV, V и VII. Характерной особенностью галогенидов Re<sup>III</sup> является образование кластеров.

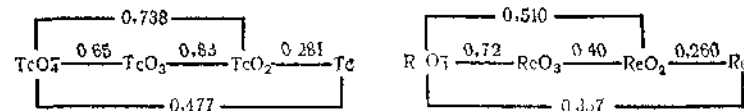


Рис. 30 Г 1. Значения электродных потенциалов для технеция и рения (вотт-т).

В водных растворах Re и Tc очень редко встречаются в виде катионов; чаще всего это оксо-анионы, например TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> или ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Изучено полярографическое восстановление этих ионов в водном растворе в присутствии различных анионов [1] хотя обнаруженные при этом стадии восстановления в каком-то мере определяются значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, природа промежуточно образующихся частиц все еще неясна. В конечном счете восстановление приводит к образованию гидридов (стр. 409). Некоторые не очень надежные данные о потенциалах Tc и Re в водных растворах указаны на рис. 30 Г.1. В табл. 30.Г.1 приведены сведения об состояниях окисления и стереохимии этих элементов.

### 30.Г.1. Элементы

Существование рения было предсказано на основании периодического закона задолго до открытия этого элемента, впервые рений был обнаружен по рентгеновскому спектру только в 1925 г. Ранние попытки выделить этот элемент оказались неудачными в основном вследствие очень низкого содержания его (~1·10<sup>-9</sup>%) в земной коре. Лишь позднее Ноддаку, Бергу и Такке удалось выделить около 1 грамма рения из минерала молибденита. В настоящее время довольно ощутимые количества рения извлекают из хлопьев пыли, образующихся при обжиге сульфидных молибденовых руд, а также в остатках от плавки некоторых медных руд. Обычно этот элемент остается в окисленных растворах в виде перренат-иона ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>. После концентрирования перренат осаждают хлористым калием в виде умеренно растворимой соли KReO<sub>4</sub>.

Исследователи, открывшие рений, полагали, что им удалось обнаружить также и элемент с атомным номером 43, которому они дали название мазурии. Однако сейчас известно, что все изотопы элемента 43 нестабильны и распадаются либо за счет излучения, либо за счет  $\beta$ -захвата, следы этих изотопов встречаются в природе лишь в качестве промежуточных продуктов естественного распада урана. Перрье и Сегре, открывшие первый радионизотоп элемента 43, назвали его технецием. При его изотопе имеют период полураспада более  $10^3$  лет, но в макроколичествах удалось получить лишь  $^{99}\text{Tc}$  ( $\beta$ -излучатель,  $2,12 \cdot 10^5$  лет). Технеций выделяют из раствора продуктов расщепления урана после выделения из него урана и плутония. Действием перхлората тетрафениларсония его осаждают в виде пертехната тетрафениларсония  $(\text{Ph}_4\text{As})\text{TcO}_4$ . Осадок растворяют в спирте, и раствор пропускают через анионообменную смолу в хлоридной форме; ион  $\text{TcO}_4^-$  осаждается, а растворимый хлорид тетрафениларсония переходит в раствор, и его удаляют. Ион  $\text{TcO}_4^-$  вымывают 2 н. хлорной кислотой и очищают перегонкой (в виде  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ ) из раствора в хлорной кислоте. Можно также использовать другие методы выделения, например экстракцию метилэтилкетон

По внешнему виду эти металлы напоминают платину, но обычно их получают в виде порошков серого цвета, Re наиболее тугоплавкий (т. пл.  $3180^\circ$ ) из всех металлов, за исключением W (т. пл.  $3380^\circ$ ). Металлические Re и Tc получают термическим разложением  $\text{NH}_4\text{MO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$  в атмосфере  $\text{H}_2$ . Технеций можно также получить электролизом раствора  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при непрерывном добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  для окисления образующегося при этом коричневого твердого вещества, Re также удается осадить электролитически из сернокислого раствора, но для получения плотного слоя необходимы особые условия. Оба металла кристаллизуются в гексагональной плотной упаковке. При нагревании выше  $400^\circ$  в атмосфере кислорода они сгорают, образуя окиси  $\text{M}_2\text{O}_7$ , которые при этом возгоняются; во влажном воздухе металлы медленно окисляются до кислородсодержащих кислот. Такие кислоты получают также растворением металлов в концентрированной азотной кислоте либо в горячей концентрированной серной кислоте. Металлы нерастворимы ни во фтористоводородной, ни в соляной кислотах, но довольно легко растворяются в бромной воде при слабом нагревании. В отличие от технеция рений растворяется в перекиси водорода.

В настоящее время рений находит очень ограниченное применение в виде сплава с вольфрамом для изготовления нитей в импульсных лампах «вспышка», но его сплавы очень неустойчивы по отношению к кислороду, очень ценная Pt-Re-термопара требует работы в атмосфере инертного газа. Обнаружено, что ион  $\text{TcO}_4^-$  в

очень низких концентрациях является эффективным ингибитором коррозии сталей, но это свойство технеция до сих пор не нашло промышленного применения.

## БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ

### 30.Г.2. Окислы и сульфиды

Известные окислы технеция и рения указаны в табл. 30 Г.2. Гептоксиды, образующиеся при горении металлов, довольно летучи. При выпаривании кислых растворов, содержащих анион

Таблица 30 Г.2

Окислы рения и технеция<sup>a</sup>

Рений		Технеций	
окисел	цвет	окисел	цвет
$\text{Re}_2\text{O}_7$ , $\text{HReO}_4$	Черный	$\text{Tc}_2\text{O}_7$	Черный
$\text{ReO}_3$	Темно-синий	$\text{Tc}_2\text{O}_7$	Пурпурный
$\text{ReO}_4^-$	Желтый	$\text{Tc}_2\text{O}_7$	Желтый (т. пл. $119.5^\circ$ )
$\text{ReO}_2$	Желтый (т. пл. $220^\circ$ )	$\text{Tc}_2\text{O}_7$	

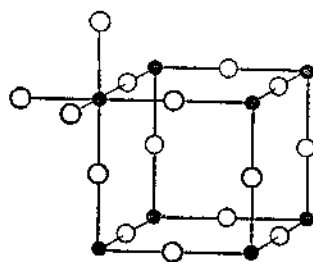
<sup>a</sup> Восстановлением  $\text{ReO}_4^-$  цинком в слабокислых растворах получены низшие гидратированные окислы состава  $\text{ReO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Re}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; они изучены недостаточно полно.

$\text{Tc}_2\text{O}_7$ , окись технеция улетучивается; это явление можно использовать для выделения технеция из смесей с другими металлами. В процессе упаривания кислых растворов при  $100^\circ$  окись не улетучивается, но ее можно отогнать из кипящего раствора в концентрированной серной кислоте. Гептоксиды легко растворяются в воде с образованием кислых растворов;  $\text{Re}_2\text{O}_7$  гигроскопична,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$  не изоморфны, они отличаются друг от друга и в других отношениях. Так,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  при температурах ниже своей точки плавления электропроводна, а в жидком состоянии не проводит электрического тока,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ведет себя противоположным образом; причина этого еще не установлена.

Низшие окислы можно получить либо при термическом разложении  $\text{NH}_4\text{MO}_4$ , либо нагреванием смеси  $\text{M}_2\text{O}_7$  с металлом при  $200-300^\circ$ . Гидратированные двуокиси  $\text{MO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуются при добавлении оснований к раствору соединений  $\text{M}^{IV}$ , например  $\text{ReCl}_6^-$ , или в случае Tc при восстановлении аниона  $\text{TcO}_4^-$  цинком в соляной

кислоте. Гидратированный сесквиоксид рения  $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  был получен при добавлении основания к водному раствору  $\text{Re}_2\text{Cl}_9$ ; этот окисел легко окисляется водой до  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Пятиокись рения получена электролитическим восстановлением серноокислого раствора перрената: она разлагается при температуре выше  $200^\circ$  [2a].

Окись рения(VI) имеет структуру, которая встречается и у других трехокисей, таких, как  $\text{CrO}_3$  или  $\text{WO}_3$ . Обычно ее называют структурой  $\text{ReO}_3$ ; она приведена на рис. 30.Г.2. Известны разнообразные смешанные окислы [26], содержащие рений; некоторые из них построены по типу перовскита.



Р и с. 30.Г.2. Структура  $\text{ReO}_3$ . Каждый атом металла находится в центре октаэдра из атомов кислорода. Такая структура тесно связана со структурой перовскита (стр. 69, ч. 1): если в центр куба данной решетки поместить крупный катион, то получается решетка перовскита.

Сульфиды  $\text{TcS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$  и  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$  изоморфны. Черные гептасульфиды получают, насыщая сероводородом раствор  $\text{TcO}_4^-$  или  $\text{ReO}_4^-$  в 2—6 н. соляной кислоте. Осаждение сульфидов зависит от условий и часто бывает неполным. Больший выход удается получить при обработке нейтрального раствора, содержащего оксоанион, тиоацетамидом или тиосульфатом натрия с последующим подкислением. Выпадающую вместе с сульфидом серу можно отделить, растворив ее в  $\text{CS}_2$ . Сульфид  $\text{ReS}_2$  получен [3a] восстановлением  $\text{Re}_2\text{S}_7$  водородом.

Дисульфиды получают, нагревая в вакууме гептасульфиды с серой; эти соединения имеют склонность к образованию нестехиометрических фаз.

Сульфиды рения являются эффективными катализаторами гидрирования органических веществ. Преимущество этих катализаторов по сравнению с металлическими катализаторами платиновой группы заключается в том, что они не отравляются серосодержащими соединениями. Сульфиды рения катализируют также неорганическую реакцию восстановления  $\text{NO}$  в  $\text{N}_2\text{O}$  при  $100^\circ$  [36].

### 30.Г.3. Галогениды

Известные галогениды обоих элементов указаны в табл. 30.Г.3.  $\text{TcF}_6$  получают фторированием технеция при  $400^\circ$ ; в сосудах из никеля или в сухом сосуде из стекла пирекс он устойчив в течение

Таблица 30.Г.3

Галогениды технеция и рения

	$\text{TcCl}_4$ красно- красный	$\text{ReF}_4$ голубой, возгорается при $>300^\circ$	$\text{ReF}_5$ зеленовато- желтый, т.пл. $48^\circ$	$\text{TcCl}_6$ зеленый	$\text{TcF}_6$ золотисто- желтый, т.пл. $33^\circ$	$\text{ReF}_7$ бледно- желтый
$\text{Re}_2\text{Cl}_9$ темно-крас- ный	$\text{ReCl}_4$ черный	$\text{ReCl}_5$ темный красно-ко- ричневый	$\text{ReF}_6$ бледно- желтый, т.пл. $18,7^\circ$	$\text{ReF}_6$ бледно- желтый, т.пл. $18,7^\circ$	$\text{ReCl}_6$ зеленовато- коричне- вый, т.пл. $\sim 22^\circ$	
$\text{Re}_2\text{Br}_9$ красно- коричне- вый	$\text{ReBr}_4$ темно-крас- ный	$\text{ReBr}_5$ зеленовато- голубой				
$\text{ReI}_2$ черный	$\text{Re}_3\text{I}_9$ черный	$\text{ReI}_4$ черный				

продолжительного времени. При гидролизе, подобно  $\text{ReF}_6$ , он дает черный осадок, вероятно, представляющий собой гидратированную окись  $\text{TcO}_2$ .  $\text{TcCl}_4$  параматнитное красное кристаллическое вещество; его получают действием четыреххлористого углерода на  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  в бомбе, а также термическим разложением  $\text{TcCl}_6$ , который является продуктом непосредственного хлорирования металла.  $\text{TcCl}_4$  состоит из октаэдрических фрагментов  $\text{TcCl}_6$ , связанных в линейную цепь хлорными мостиками. Расстояние  $\text{Tc}—\text{Tc}$  (3,59 Å) свидетельствует о полном или почти полном отсутствии взаимодействия металл — металл [4a].

$\text{ReF}_6$  получают непосредственным взаимодействием элементов при  $120^\circ$ . Спектроскопически было показано, что молекула  $\text{ReF}_6$  — октаэдрическая; проанализирован также спектр поглощения этой системы ( $d^1$ ), в которой имеется сильное спин-орбитальное взаимодействие, оказывающее заметное влияние на характер спектра. По этой же причине магнитные моменты  $\text{ReF}_6$  и  $\text{TcF}_6$  намного ниже чистого спиновых значений.  $\text{ReF}_6$  очень чувствителен к влаге и при

гидролизе образует  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{HReO}_4$  и  $\text{HF}$ . Непосредственное взаимодействие металлического рения со фтором при несколько повышенном давлении и температуре  $400^\circ$  позволяет получить также гексафторид  $\text{ReF}_6$ .  $\text{ReF}_3$  образуется наряду с  $\text{ReF}_4$  и оксифторидами при восстановлении  $\text{ReF}_6$  карбопилами металлов. Нелетучий  $\text{ReF}_4$  лучше всего получать [46] восстановлением  $\text{ReF}_6$  металлическим рением при  $500^\circ$ .

При нагревании металлического рения (свежеприготовленного термическим разложением перрената аммония в атмосфере водорода) с хлором, не содержащим ни порога, получают гексахлорид в виде зеленых паров, конденсирующихся в желтовато-коричневое твердое вещество.  $\text{ReCl}_6$  гидролизуетсся с одновременным диспропорционированием, превращаясь в анион  $\text{ReO}_4^-$  и гидратированную  $\text{ReO}_2$ ; в отличие от  $\text{TcCl}_6$  он не превращается в тетрахлорид при нагревании [5]. Если порошок металлического рения (с примесью  $\text{KCl}$ ) нагревать в атмосфере хлора при  $500^\circ$ , то образуются темные красно-коричневые пары, конденсирующиеся в темное красно-коричневое твердое вещество; хлорирование при более высокой температуре приводит к образованию смеси  $\text{ReCl}_5$  и  $\text{ReCl}_6$ . Хлорид рения  $\text{ReCl}_5$  получают также при экстракции различных солей аниона  $\text{ReCl}_6^{2-}$  кипящим  $\text{CCl}_4$ . Поскольку эти соли нетрудно получить из соответствующих перренатов, восстанавливая их  $\text{CCl}_4$  при  $400^\circ$  или иными способами, то указанный метод позволяет обойтись без применения металлического рения [6].  $\text{ReCl}_5$  быстро гидролизуетсся в воде или во влажном воздухе. При нагревании в атмосфере азота  $\text{ReCl}_6$  отщепляет хлор и превращается в сравнительно нелетучий трихлорид в виде темно-красных кристаллов (см. далее). Единственный известный способ получения тетрахлорида заключается в обработке гидратированной двуокиси хлористым ионом [7a]. Измерения магнитной восприимчивости показывают, что  $\text{ReCl}_4$ , возможно, состоит из молекул  $\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , содержащих кластерную группировку, структура которой подобна структуре групп  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  в хлориде  $\text{Re}^{\text{III}}$  (см. ниже). Однако ввиду того, что это соединение до сих пор не получено в кристаллическом виде, прямые доказательства его структуры отсутствуют [7b].

Пентабромид, полученный путем бромирования  $\text{Re}$  при  $650^\circ$ , легко разлагается при нагревании с образованием  $\text{Re}_2\text{Br}_9$  [8]. Тетрабромид и тетраиодид можно получить, осторожно выпаривая раствор  $\text{HReO}_4$  в избытке  $\text{HBr}$  или  $\text{HI}$ . Иодид неустойчив и при нагревании в запаянной трубке ( $350^\circ$ ) превращается в  $\text{ReI}_3$ . При  $110^\circ$  в атмосфере азота получают  $\text{ReI}_2$ ; это соединение диамагнитно и, вероятно, является полимером со связями  $\text{Re—Re}$  [9].

**Галогениды  $\text{Re}^{\text{III}}$ .** Об иодиде известно довольно мало. Бромид и особенно хлорид изучены очень подробно, и их молекулы в действительности имеют формулу  $\text{Re}_3\text{X}_9$ . Эти соединения не изоморфны,

но оба они [10, 11] состоят из фрагментов  $\text{Re}_3\text{X}_9$ , соединенных мостиками из атомов  $\text{X}$ , как это показано на рис. 30.Г.3 на примере  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ . Группа  $\text{Re}_3\text{X}_9$  является типичным кластером; три атома  $\text{Re}$  образуют равносторонний треугольник с расстоянием  $\text{Re—Re}$  (в пределах ошибки эксперимента, а в  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  точно)  $\sim 2,48$  А. Связь металл — металл здесь очень прочная; в соответствии с теорией МО порядок этой связи равен почти двум [12]. Группы  $\text{Re}_3\text{X}_9$  очень устойчивы; они сохраняются в парах обоих соединений [13] вплоть до температуры  $600^\circ$ . Как недавно стало известно, группы  $\text{Re}_3\text{X}_9$  входят в состав многих комплексов. Ранние исследователи полагали,

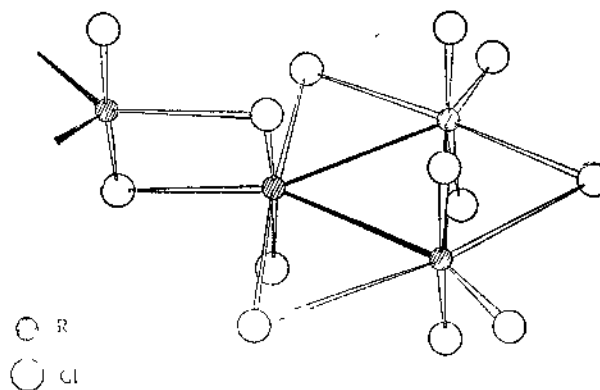


Рис. 30.Г.3. Структура  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ ; на рисунке показано, как трехъядерные молекулы связаны между собой хлорными мостиками.

что тригалогениды димерны ( $\text{Re}_2\text{X}_6$ ), но это предположение оказалось ошибочным.  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  поглощает пары воды из воздуха вплоть до содержания  $\sim 1\text{—}2$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на один атом  $\text{Re}$ , но эта вода легко удаляется в вакууме. После такой обработки  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  становится значительно более растворимым; это явление можно объяснить тем, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  разрывают мостики  $\text{Re—Cl—Re}$  с образованием сравнительно непрочных связей  $\text{Re—OH}_2$ . После удаления воды группам  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  не удается полностью восстановить первоначальную структуру.

**Комплексные галогениды.** Как  $\text{Tc}^{\text{IV}}$ , так и  $\text{Re}^{\text{IV}}$  образуют ряд устойчивых гексагалогенидных комплексных ионов  $\text{MX}_6^{2-}$ . Ни одного фторотехнетата до сих пор не известно, хотя, несомненно, они могут быть получены; гексафтороренат-ион  $\text{ReF}_6^{2-}$  чрезвычайно устойчив в водных и даже в щелочных растворах. Соли анионов  $\text{ReF}_6^{2-}$  можно получать разными способами, например нагреванием  $\text{K}_2\text{ReBr}_6$  с  $\text{MF}$  или  $\text{K}_2\text{ReI}_6$  с  $\text{KHF}_2$ , при восстановлении  $\text{ReF}_6$  иодистым калием в жидкой  $\text{SO}_2$  или нагреванием  $\text{KReO}_4$  в водном растворе



HF и KI. Соль  $K_2ReF_6$  кристаллизуется в виде зеленых октаэдров. При взаимодействии жидкого  $ReF_5$  со фторидами щелочных металлов образуются соли аниона  $ReF_6^{2-}$  [14].

Наиболее важными соединениями являются соли гексахлоранионов, которые получают восстановлением  $TcO_4^-$  или  $ReO_4^-$  8—13 М соляной кислотой, предпочтительнее с добавкой иодистого калия в качестве восстановителя. Соли  $K_2TcCl_6$  (желтая) и  $K_2ReCl_6$  (желто-зеленая) образуют крупные октаэдрические изоморфные кристаллы. По растворимости эти и подобные им соли напоминают соли аниона  $PlCl_6^{3-}$  соли с крупными однозарядными катионами

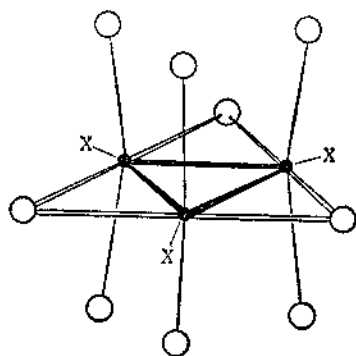


Рис. 30 Г 4. Схема строения изоэтированного элемента  $Re_3X_9$  симметрии  $D_{3h}$ . Дополнительные лиганды присоединяются в положения, обозначенные символом X.

нерастворимы. В воде  $K_2ReCl_6$  гидролизует с образованием  $ReO_2 \cdot xH_2O$ . При восстановлении  $TcO_4^-$  или  $ReO_4^-$  соляной кислотой можно выделить промежуточно образующиеся комплексы  $Tc^V$  или  $Re^V$  (см. ниже). Гексабромидные комплексы Tc и Re получают действием HBr на хлоридный комплекс, а гексаиодид — нагреванием гексабромид с HI.

$Re_3Cl_9$  и  $Re_3Br_9$  растворяются в концентрированных HCl и HBr. Точный состав образующихся при этом соединений неизвестен, но из таких растворов действием тяжелых однозарядных катионов  $M^+$  удалось выделить следующие соединения [10, 15—18]:  $M_3Re_3X_{12}$ ,  $M_2Re_3X_{11}$ ,  $MRe_3X_{10}$  и  $M_2Re_4Br_{15}$ . Необычную стехиометрию первых трех соединений нетрудно объяснить, учитывая возможность существования группировки  $Re_3X_9$ . К этой группировке может присоединиться еще от одного до трех ионов  $X^-$  в положения, обозначенные на рис. 30 Г 4 символом X; в зависимости от характера катиона, особенностей упаковки в кристаллической решетке и от условий равновесия в растворе кристаллизуется комплекс с одним, двумя или тремя дополнительными галогенид-ионами. Соединение

$M_2Re_4Br_{15}$  состоит из группы  $Re_3Br_9$  и иона  $ReBr_6^{2-}$ , образующегося при частичном окислении  $Re^{III}$ , это соединение можно осадить непосредственно из растворов, содержащих эквивалентные количества  $Re_3Br_9$  и  $ReBr_6^{2-}$ . Следует отметить, что, по данным рентгеноструктурного анализа, дополнительные лиганды ( $X^-$  или другие) связаны менее прочно, чем атомы X, входящие в состав группировки  $Re_3X_9$ .

При восстановлении  $ReO_4^-$  водородом или  $H_3PO_2$  в растворе HCl или HBr можно получить очень необычные ионы  $Re_2X_8^{2-}$ .

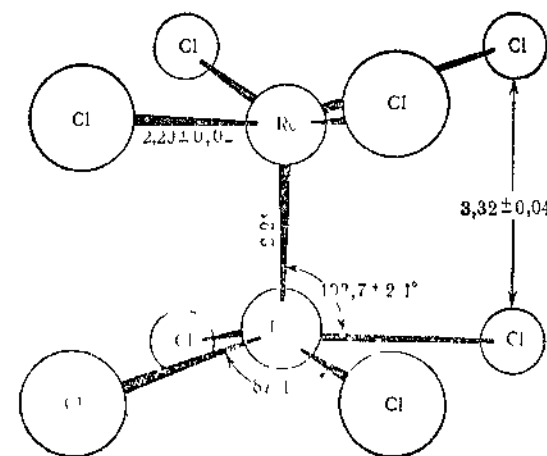


Рис. 30 Г 5. Строение иона  $Re_2Cl_8^{2-}$ .

( $X=Cl, Br$ ) [19]. Они изучены рентгеноструктурно [20, 21], на рис. 30 Г 5 приведено строение аниона  $Re_2Cl_8^{2-}$ . Этот ион имеет две интересные структурные особенности: исключительно короткое расстояние  $Re-Re$  и *заклоченную* конформацию (симметрия  $D_{4h}$ ). И то и другое удается объяснить, предполагая, что между атомами Re образуется четыре связи (подробнее см. стр. 42). Было показано, что соединение технеция  $(NH_4)_3Tc_2Cl_8$  [22] содержит аналогичный анион, но неясно, почему среднее состояние окисления Tc здесь дробное (2,5).

#### 30. Г 4. Кислородсодержащие кислоты и оксогоалогениды

Образование пертехнат- и перренат-ионов составляет важный раздел химии технеция и рения. Кислоты и их соли образуются в водном растворе при окислении всех соединений технеция или рения азотной кислотой, перекисью водорода или другими сильными

окислителями. В чистом виде ренийевая кислота не выделена, но удалось получить красное кристаллическое вещество, которому приписывается состав  $\text{HReO}_4$ . В воде оба соединения являются сильными кислотами. По растворимости перренаты щелочных металлов близки к перхлоратам, а пертехнаты растворимы в воде значительно лучше и тех и других солей (например,  $\text{KReO}_4$  9,8 г/л;  $\text{KTcO}_4$  126 г/л при 20°). С хлоридом тетрафениларсония и с нитроном оба аниона образуют очень мало растворимые осадки, пригодные для весового определения.

Анионы  $\text{TcO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$  являются тетраэдрическими как в кристалле, так и в растворах [23]. В отличие от  $\text{MnO}_4^-$  ионы  $\text{TcO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$  совершенно устойчивы в щелочном растворе. Они значительно более слабые окислители, чем  $\text{MnO}_4^-$ , но способны восстанавливаться при действии  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ . Из кислых водных растворов эти ионы можно извлечь такими органическими растворителями, как трибутилфосфат, а циклические амины экстрагируют их из щелочного раствора. Недостатком метода очистки, основанного на экстракции, является возможность восстановления этих анионов органическим растворителем. Анионы  $\text{TcO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$  легко адсорбируются ионообменными смолами, из которых их элюируют хлорной кислотой.

Менее изучены другие оксо-анионы рения, которые обнаружены не в водном растворе. Так, при сплавлении  $\text{ReO}_2$  с  $\text{NaOH}$  получают натриевую соль аниона  $\text{ReO}_3^{2-}$ ; изменения окраски, происходящие при спекании металлического рения с  $\text{KOH}$  в присутствии воздуха, свидетельствуют о том, что образованию бесцветного иона  $\text{ReO}_4^-$  предшествует появление промежуточных кислородсодержащих продуктов. При нагревании в избытке щелочи перренат отщепляет кислород; таким образом удалось выделить зеленовато-желтую соль  $\text{Ba}_3(\text{ReO}_3)_2$ . Природа и строение указанных оксо-анионов неизвестны.

Оксогалогениды перечислены в табл. 30.Г.4; все они легко гидролизуются водой.

Пертехнецилфторид  $\text{TcO}_3\text{F}$  плавится при температуре, промежуточной между температурами плавления  $\text{MnO}_3\text{F}$  и  $\text{ReO}_3\text{F}$ , структурным и химическим аналогом которых он является. Его получают фторированием  $\text{TcO}_2$  при 150° [24]. Хлорид получают добавлением 12 М соляной кислоты к раствору  $\text{KTcO}_4$  в 18 М серной кислоте с последующей экстракцией продукта хлороформом и отгонкой растворителя.

Известно несколько оксофторидов рения. Наиболее важный из них, перренилфторид  $\text{ReO}_3\text{F}$ , образуется при действии  $\text{IF}_5$  на  $\text{KReO}_4$ .

Родственными соединениями являются оксофторосульфаты  $\text{ReO}_2(\text{SO}_3\text{F})_2$  и  $\text{ReO}_3(\text{SO}_3\text{F})$ , получаемые при действии  $\text{S}_2\text{O}_8\text{F}_2$  на

Таблица 30.Г.4

## Оксогалогениды рения и технеция

V	VI	VII	
$\text{ReOF}_3$ черный, нелетучий	$\text{ReOF}_4$ голубой, т. пл. 107,8° $\text{ReOCl}_4$ зеленовато-коричневый, т. пл. 30° $\text{ReOBr}_4$ голубой, разлагается при температуре > 80°	$\text{TcO}_3\text{F}?$ желтый, т. пл. 18,3° $\text{TcO}_3\text{Cl}$ бесцветный  $\text{ReO}_3\text{F}$ желтый, т. пл. 147°  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ бесцветная жидкость, т. кип. 131° $\text{ReO}_3\text{Br}$ бесцветный, т. пл. 33,5	$\text{ReOF}_5$ кремового цвета, т. пл. 40,8°   $\text{ReO}_2\text{F}_3$ бледно-желтый, т. пл. 90°

$\text{Re}$  [25]. При реакции  $\text{SOCl}_2$  с  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  образуются соответственно красный  $(\text{ReO}_3\text{Cl})_2\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{ReO}_2\text{Cl}_4\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . В первом из этих соединений, вероятно, содержится мостик  $-\text{O}-\text{SCl}_2-\text{O}-$  [26].

**Оксогалогенидные анионы.** При координации ионов  $\text{X}^-$  с оксогалогенидами в принципе могут образоваться оксо-анионы; некоторые из них известны.  $\text{KRe}^{\text{VI}}\text{OF}_5$  и другие соли этого иона с голубой окраской образуются при гидролизе  $\text{K}_2\text{ReF}_6$ ; они растворимы в некоторых простых эфирах и кетонах, но гидролизуются в воде [14].

Известны оксогалогенидные анионы  $\text{Re}^{\text{V}}: [\text{ReOX}_4]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$ ) и  $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$  [27а, 6].  $[\text{ReOCl}_4]^-$  и  $[\text{ReOBr}_4]^-$  образуются при восстановлении  $\text{ReO}_4^-$  в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  гранулированным цинком [27а]. Оба аниона можно превратить друг в друга реакцией замещения. Рентгеноструктурное исследование показало, что они построены в виде квадратной пирамиды ( $\text{C}_{4v}$ ) с атомом кислорода в вершине. Расстояние  $\text{Re}-\text{O}$  укорочено ( $1,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ), что указывает на кратный характер этой связи. Соли аниона  $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$  лучше всего получать обработкой раствора  $\text{ReCl}_5$  в концентрированной соляной кислоте хлоридом тетраэтиламина или другими хлоридами.

Ион  $\text{Re}^{\text{VI}}$  можно также получить при добавлении  $\text{CsCl}$  к  $\text{ReOCl}_4$  в  $\text{SOCl}_2$  [276]. Анион  $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  с кислородным мостиком описан ниже.

## ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ

Химия комплексов Tc изучена сравнительно мало; даже о комплексах Re известно меньше, чем о соединениях соседних переходных элементов. Здесь преобладают низкоспиновые комплексы; в случае парамагнитных соединений значительное спин-орбитальное взаимодействие затрудняет интерпретацию данных о магнитных свойствах (за исключением конфигурации  $d^3$ ).

В данном разделе будет рассмотрена в основном химия комплексов рения, сведения о соединениях технеция будут приведены лишь в тех случаях, где они известны и представляют особый интерес. Комплексные галогениды описаны в предыдущих разделах.

30.Г.5. Рений и технеций ( $-I, 0, I$ )

В основном это комплексы с лигандами, образующими  $\pi$ -связи (см. стр. 113). Единственное исключение составляют цианиды. При восстановлении  $K_2ReCl_6$  в растворе KCN амальгамой калия или ионами  $BH_4^-$  образуется зеленая соль  $K_6[Re^I(CN)_6]$ . Соответствующий комплекс получен восстановлением  $TcO_4^-$  в KCN амальгамой калия [29]. Интересно, что при восстановлении аниона в этих же условиях образуется  $[Re(CN)_6H_2O]^{3-}$ ; в случае если этот комплекс не содержит связи  $Re-H$  (что вполне возможно), он, по-видимому, является соединением  $Re^{II}$ .

30.Г.6. Рений(II),  $d^5$ 

Строго установлено существование нескольких комплексов, причем все они содержат в качестве лигандов молекулы полидентатных арсинов. Соединение  $Re^{II}Cl_2(diars)$  получено восстановлением  $Re^{III}$  станином (см. ниже). С трех-(triars) и четырехдентатными (tetars) арсинами удалось получить соединения  $ReX_2(tetars)$  и  $ReX_2(triars)$  [31]. Эти комплексы могут быть соответственно октаэдрическими и пятикоординационными, но вследствие слишком низкой растворимости не удалось измерить их молекулярный вес; возможно, это многоядерные комплексы. Магнитный момент у них ниже чисто спинового значения для низкоспиновой конфигурации  $d^5$ .

Описанный ранее фосфиновый комплекс « $ReX_2(PPh_3)_2$ » [32], как удалось установить, в действительности представляет собой нитридо-комплекс  $Re^V$  (см. далее).

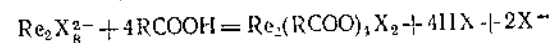
При восстановлении  $Tc^{IV}$  гидроксиламином [33], вероятно, образуется комплексный катион  $[Tc(NH_2OH)_2(NH_3)_3(H_2O)]^{2+}$ , но его состав установлен не очень точно.

30.Г.7. Рений(III),  $d^4$ 

Комплексы рения в данном состоянии окисления встречаются довольно часто; известно много типов таких соединений. Вероятно, наиболее подробно изучены производные  $Re_3Cl_9$ ,  $Re_3Br_9$ , а также их гидраты или сольватные комплексы с ацетоном [10, 34a]. Комплексы, получаемые в мягких условиях, как правило, сохраняют группировку  $Re_3X_9$ . Простейшая формула таких соединений  $LReX_3$ , а истинная молекулярная формула  $Re_3X_9L_3$ ; они являются структурными аналогами рассмотренных выше ионов  $Re_3X_9^{2-}$ ,  $Re_3X_9^{3-}$  и  $Re_3X_9^{4-}$ . Лиганды L занимают положения, обозначенные X — на рис. 30.Г.4.

Существуют, по-видимому, и моночерные комплексы  $Re^{III}$ ; их можно получить как из  $Re_3X_9$ , так и иными способами [346]. Например [35, 36], известно несколько комплексов типа  $ReX_3(PR_3)_3$ , которые получают из  $Re_3X_9$ , так же как сольват  $(CH_3COOH)_2ReCl_3$  [37] и комплекс  $(Ph_3PO)_2ReCl_3$  [38]. Последние соединения диамагнитны, но неизвестно, построены ли они в виде тригональной бипирамиды или как-то иначе. Подробно охарактеризованы октаэдрические комплексы с арсинами; так, при восстановлении  $HReO_4$  действием  $H_2PO_2$  в спиртовом растворе соляной кислоты в присутствии *o*-фениленбисдиметиларсина образуется  $[Re(diars)_3]Cl_3$ ; это соединение можно окислить до комплекса  $Re^V$  или восстановить до  $Re^{II}$ . Описан семикоординационный диарсиновый комплекс [426]. Взаимодействием  $\beta$ -дикетонатов с  $ReO(OEt)Cl_2(PPh_3)_2$  (см. стр. 405) можно получить ряд комплексов типа  $ReCl_2(acac)(PPh_3)_2$  и  $ReCl(acac)_2PPh_3$  [39]. Все эти соединения парамагнитны, но в них имеет место сильное спин-орбитальное взаимодействие.

Длительное взаимодействие  $Re_3Cl_9$  с карбоновыми кислотами без доступа воздуха приводит к образованию оранжевых кристаллических карбоксилатов [37] типа  $[ClRe(OCOCH_3)_2]_2$ . Такие же вещества можно получить кипячением  $ReOCl_3(PPh_3)_2$  в уксусной кислоте или реакцией аниона  $Re_3X_9^{2-}$  с  $RCOOH$ ; в последнем случае устанавливается следующее равновесие [19]:



Полагают, что карбоксилаты построены по типу ацетата  $Cr^{III}$ ; атомы хлора в них не мостиковые, а концевые, так как они легко замещаются группами  $SCN^-$ . В присутствии воздуха образуются два типа оксо-комплексов: пурпурный  $[ReOCl(OCOR)_2]_2$  и  $[ReO_2(OCOR)_2]_2$ . В первом из них помимо карбоксилатного мостика, по-видимому, имеется мостик  $Re-O-Re$ ; второй содержит дополнительную концевую группу  $Re=O$ ; рений в указанных комплексах находится в состоянии окисления IV или V.

Темно-голубую соль  $K_3[Re^{III}(OH)_3(CN)_3]$  получают восстановлением  $K_4[ReO_2(CN)_4]$  борогидрид-анионом [28].

К числу наиболее подробно изученных мономерных комплексов  $Re^{III}$  относится  $(\pi-C_5H_5)_2ReH$ . Это соединение интересно тем, что в его ЯМР-спектре была впервые обнаружена характеристическая линия (в области высоких полей) протона, связанного непосредственно с атомом переходного металла. На примере этого соединения была также впервые показана способность атома переходного металла в комплексе подвергаться протонированию; данный гидрид является почти столь же сильным основанием, как и  $NH_3$ , он образует соли катиона  $(\pi-C_5H_5)_2ReH_2^+$  (см. стр. 169). В настоящее время известны соответствующие галогениды и другие производные [40]. Техпении не образует подобных гидридов; для него получено только соединение  $I(\pi-C_5H_5)_2TeCl_2$ .

Есть также сообщения о гидридах  $Re^{III}$  типа  $ReH_3(PPh_3)_4$ , под действием  $HCl$  они превращаются в  $ReCl_4(PPh_3)_2$  [41].

### 30.Г.8. Рений(IV), $d^3$

Подробно изученные галогенидные комплексы  $Re^{IV}$  уже рассмотрены в предыдущих разделах.

Присоединение галогенов к  $ReX_3(PR_3)_3$  ( $X=Cl, Br$ ) приводит к образованию  $ReX_4(PR_3)_2$  [42a]. Трифенилфосфиновые комплексы можно также получить взаимодействием уксусной кислоты с  $ReOCl_3(PPh_3)_2$ . *Транс*- $[ReCl_2(PEt_2Ph)_2]$  имеет  $\mu_{эфф}=3,64$  мб при  $20^\circ$ , что хорошо согласуется с ожидаемым значением для октаэдрического комплекса с конфигурацией  $d^3$ . Диарсиновый комплекс  $ReCl_4(diars)$  был получен хлорированием соединения  $Re(CO)_5Cl$  (diars)Cl, которое образуется из  $Re(CO)_5Cl$  при реакции замещения с диарсином [42б].

Серовато-черный легко окисляющийся комплекс  $K_4[ReO_2(CN)_4]$  получен действием водного раствора  $KCN$  на  $K_2ReCl_6$  [28]. Однако в случае технеция добавление  $KCN$  к метанольному раствору  $K_2TcI_6$  приводит к образованию темно-красного  $K_2[Tc(CN)_6]$ , растворимого в метаноле, но быстро гидролизующегося в воде. При аналогичной реакции с  $K_2ReI_6$  образуется  $K_3[Re^V(CN)_8]$  (см. стр. 408).

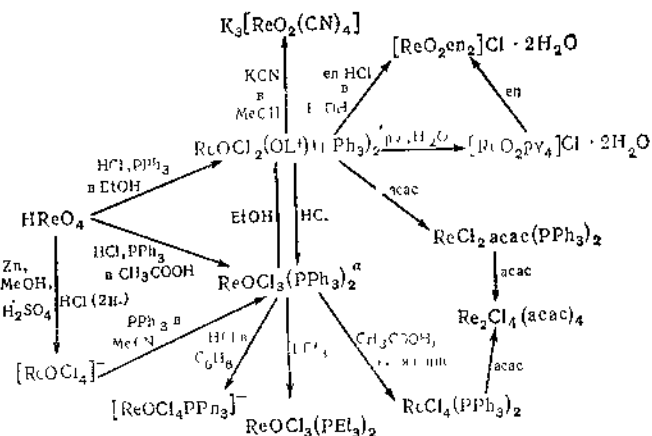
### 30.Г.9. Рений(V), $d^2$

Комплексы  $Re^V$  относятся к числу наиболее широко и подробно изученных соединений рения. Они бывают нескольких типов; преобладают соединения со связями  $Re=O$ . Все они диамагнитны.

**Оксо-комплексы.** Ранее уже были упомянуты простые оксогалогениды  $ReOX_3$  и  $ReOX_3^{2-}$ . При изучении оксо-комплексов рения

полезные сведения дает полоса валентного колебания  $Re=O$  (интенсивность от средней до сильной) в ИК-спектре. Частота этой полосы для ионов  $ReO_4^-$  равна приблизительно  $1000\text{ см}^{-1}$ , в других комплексах она расположена в области  $920-970\text{ см}^{-1}$ .

При взаимодействии  $HReO_4$  или перренатов с третичными фосфинами, арсинами или стибнилами в этанольном или в уксуснокислом растворе, содержащем  $HCl$ , образуются комплексы [36, 38] типа  $ReOCl_3(PR_3)_2$ . Атом кислорода оказывает сильное *транс*-влияние [38], и поэтому атом галогена в *транс*-положении к кисло-



Р и с. 30.Г.6. Некоторые реакции оксо-комплексов рения(V). Изомеры имеют различную окраску. Хотя реакции с участием трифенилфосфина типичны для  $R_3P$  или  $R_3As$ , иногда могут наблюдаться специфические превращения, обусловленные природой этого лиганда.

роду более лабилен; подвижность галогена возрастает в последовательности:  $Cl < Br < I$ . Вследствие этого при проведении реакции в этаноле происходит этанолиз, а подвиды даже при промывании этанолом превращаются в  $ReO(OEt)_2(PR_3)_2$ . Лабилизирующее влияние группы  $Re=O$  проявляется также и в том, что ионы  $[ReOX_4]^-$  образуют очень непрочные соединения с другими лигандами ( $H_2O$ ,  $CH_3CN$ ) и с легкостью снова отщепляют эти лиганды.

Дихлорэтоксо- и трихлоро-комплексы применяют в качестве исходных веществ для синтеза многих соединений рения (рис. 30.Г.6). Эти комплексы построены в виде искаженного октаэдра и могут существовать в виде изомеров, которые можно разделить кристаллизацией из дифференцирующих растворителей, хотя в растворе равновесие между изомерами, по-видимому, устанавливается очень быстро [39]. Показано, что в зеленом комплексе  $[ReOCl_3(PEt_2Ph)_2]$  группы  $PR_3$  находятся в *транс*-положении друг

к другу, а связь Re—O укорочена [43]. Расстояние Re—O (1,6 Å) измерено очень неточно; вероятно, эта величина занижена, но она согласуется с порядком связи, равным или большим 2. Об участии неподеленных пар атома кислорода в  $\pi$ -связи свидетельствует тот факт, что соединения с группой Re=O не протонируются с образованием группы Re—OH, хотя гидроксо-комплексы, как будет видно в дальнейшем, все же существуют.

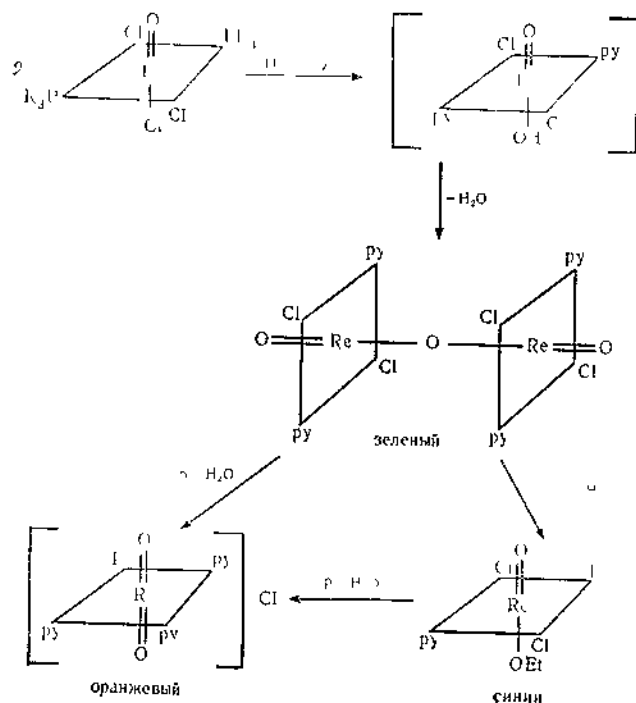


Рис. 30. Г.7. Взаимодействие  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  с водой и пиридином.

К числу не совсем обычных реакций оксо-комплексов рения относится взаимодействие  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{ReO}(\text{OEt})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$  или  $[\text{ReOX}_4]^-$  с влажным пиридином; конечным продуктом этих превращений является оранжевая соль  $[\text{ReO}_2\text{py}_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В этой реакции удается выделить промежуточный продукт  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4\text{py}_4$ , который аналогичен некоторым комплексам молибдена (стр. 385) [44]. Предполагается, что вначале происходит замещение подвижного атома хлора в *транс*-положении по отношению к группе Re=O с образованием невыделенного гидроксо-комплекса с кислородным мостиком. В пользу указанного механизма свидетельствует

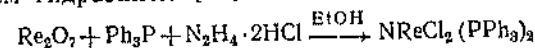
тот факт, что молекула конечного продукта представляет собой *транс*-диоксо-комплекс, а также то, что соответствующие *транс*-оксоэтоксо-соединения вполне устойчивы (рис. 30 Г.7).

Среди оксо-соединений  $\text{Re}^{\text{IV}}$  с кислородными мостиками лучше всего изучен ион  $[\text{Cl}_5\text{ReOReCl}_5]^{4-}$ , соль которого можно выделить в качестве промежуточного продукта при восстановлении  $\text{KRcO}_4$  до  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  водным раствором  $\text{HCl}$ . В кристалле обнаружена линейная группировка Re—O—Re [45], аналогичная кислородным мостикам в комплексах рутения (стр. 436) и молибдена (стр. 387). Димерный ион обладает парамагнетизмом, слабо зависящим от температуры.

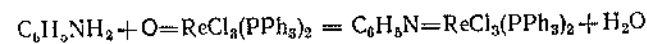
**Диоксо-комплексы.** Описаны различные *транс*-диоксо-комплексы, например  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{ReO}_2\text{py}_4]^{2+}$  и  $[\text{ReO}_2\text{en}_2]^{2+}$ . Антисимметричные валентные колебания O—Re—O у таких соединений наблюдаются в области сравнительно низких частот, так как оба атома кислорода используют для образования  $\pi$ -связи одни и те же  $d\pi$ -орбитали металла. Поэтому когда одна из этих связей растянута, вторая сравнительно легко сжимается, так как  $d\pi$ -орбитали металла становятся для нее более доступными. Указанное обстоятельство облегчает антисимметричное колебание, в связи с чем оно происходит с более низкой частотой. Подобные эффекты отмечены для *транс*-диоксо-комплексов и других оксоидов.

В случае монооксо-комплексов связь ReO упрощается за счет одновременного  $p\pi$ — $d\pi$ -взаимодействия в обеих связях Re—O; поэтому, как отмечалось на примере  $\text{ReOL}_5$  и  $\text{ReOL}_4$ , такие соединения неспособны протонироваться. Однако *транс*-диоксо-комплексы протонируются с большой легкостью [276, 38, 461]. Так, в случае  $[\text{ReO}_2\text{en}_2]^{2+}$  можно выделить соли обоих возможных гидроксо-комплексов:  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{en}_2]^{2+}$  и  $[\text{Re}(\text{OH})_2\text{en}_2]^{3+}$ , хотя константа основности второго соединения очень мала [46].

**Нитридные комплексы  $\text{Re}^{\text{V}}$**  Подобно осмию, легко образующему соединения со связью Os—N (стр. 442), рений способен образовывать связи Re=N и Re $\equiv$ N, как в ионе  $[\text{NRcO}_3]^{2-}$ . Синтезирован ряд соединений типа  $\text{ArN}=\text{ReX}_3(\text{PR}_3)_2$ ,  $\text{N}\equiv\text{ReX}_2(\text{PR}_3)_2$  и  $\text{N}=\text{ReX}_2(\text{PR}_3)_3$ ; такие комплексы можно, например, получить восстановлением гидразина [47]:



или реакцией конденсации, напоминающей реакцию образования ишфровых оснований из органических карбонильных соединений:



Еще один пример нитридного комплекса — розовая соль  $\text{K}_3[\text{NRc}^{\text{V}}(\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}]$ , которая образуется [48] наряду с  $\text{K}_3[\text{ReO}_4(\text{CN})_4]$  при действии KCN и гидразингидрата на  $\text{KRcO}_4$ .

Другие комплексы  $\text{Re}^V$ . KCN взаимодействует с  $\text{K}_2\text{ReI}_6$  в метаноле с образованием диамагнитной соли  $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_8]$  [48]; окисление  $\text{Re}^{IV}$  в  $\text{Re}^V$  происходит, вероятно, потому, что в восьмикоординатном парамагнитном комплексе  $\text{Re}^{IV}$  неспаренный электрон должен находиться на высоко лежащей орбитали (ср. с  $\text{Co}^{II}-\text{Co}^{III}$ ).

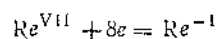
Указанный октаэдрико-комплекс легко окисляется воздухом в кислом растворе с образованием пурпурного парамагнитного иона  $[\text{Re}^{\text{VI}}(\text{CN})_6]^{2-}$ , который не удается выделить в виде солей; он гидролизуется с одновременным восстановлением до  $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{CN})_4]^{2-}$ .

### 30.Г.10. Комплексы рения(VI), $d^1$ , и рения(VII), $d^0$

Комплексы  $\text{Re}^{\text{VI}}$  встречаются крайне редко, помимо упомянутого выше октацианида, известны лишь фторо-комплексы типа  $\text{ReF}_6^{3-}$ , рассмотренные ранее. Несомненно, могут существовать и другие соединения.

Для  $\text{Re}^{\text{VII}}$  описаны соли иона  $\text{ReF}_8^-$ ; среди остальных соединений особый интерес представляет гидридный анион  $\text{ReH}_8^{2-}$ .

В 1937 г. Ланделл и Ноулс обнаружили, что при восстановлении кислых растворов  $\text{ReO}_4^-$  амальгамой цинка по методу Джонса образуются соединения с формальной степенью окисления, равной  $-1$ . Авторы полагали, что эти соединения содержат «ренид»-ион  $\text{Re}^-$ . При полярографическом восстановлении к рению(VII) присоединяется 8 электронов



Позднее удалось получить несколько белых кристаллических «ренидных» солей, которым приписывали состав  $\text{KRe}$  или  $\text{K}[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_8]$ , их синтез довольно сложен и в числе прочих операций он включает взаимодействие концентрированного водного раствора  $\text{ReO}_4^-$  с металлическим калием в этилендиаминах. Однако ЯМР-спектр показал, что продукт восстановления амальгамой палладия водного щелочного раствора  $\text{ReO}_4^-$  содержит связи  $\text{Re}-\text{H}$ . Несмотря на некоторое несоответствие точному стехиометрическому составу, гидридному аниону на основании рентгено- и нейтрографических данных [49] можно однозначно приписать формулу  $\text{ReH}_8^{2-}$ . В восстановленных щелочных растворах присутствует только этот ион; соединения, полученные в кислых растворах Ланделлом и Ноулсом, по-видимому, имеют иной состав. Вероятно, это тоже гидриды, но их не удается получить в достаточно высокой концентрации, которая позволила бы их строго идентифицировать.

Технециевый аналог  $\text{TcH}_8^{2-}$ , во многом напоминающий  $\text{ReH}_8^{2-}$ ,

по более реакционноспособный, был получен восстановлением  $\text{TcO}_4^-$  калием в смеси этилендиамина с этанолом [50].

Структура соли  $\text{K}_2\text{ReH}_8$  (симметрия  $D_{3h}$ ) приведена на рис. 30.Г.8, а.

Интересно отметить, что в ЯМР-спектре растворов этой соли наблюдается единственная линия протонного резонанса, что не

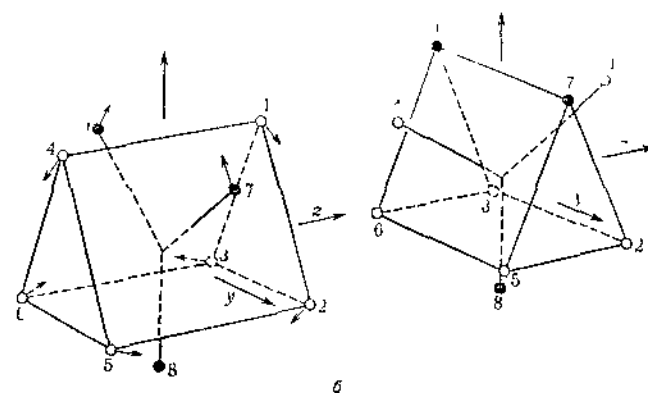
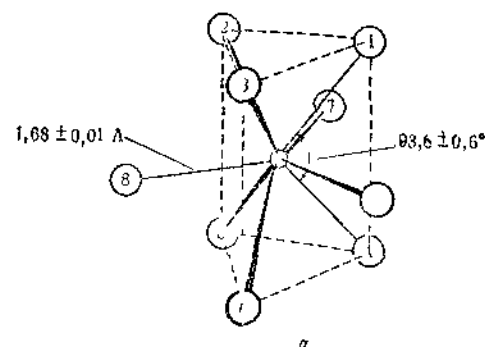


Рис. 30.Г.8. а — строение аниона  $\text{ReH}_8^{2-}$ , расстояние  $\text{Re}-\text{H}$ , равное 1,68 Å, соответствует сумме ковалентных радиусов для простой связи ( $\text{Re} = 1,28 \text{ Å}$ ), б — диаграмма, показывающая, каким образом за счет небольшой деформации помещается положение угловых и экваториальных H-атомов (из работ [49]).

соответствует указанной структуре, так как в ней три атома водорода не эквивалентны остальным шести. Однако такой комплекс может, вероятно, довольно легко и обратимо изменять конфигурацию за счет небольших деформационных перемещений атомов H (см. рис. 30.Г.8, б), после чего все девять протонов становятся эквивалентными с точки зрения протонного резонанса.

## 30.Д. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

## 30.Д.1. Общие замечания

Шесть платиновых металлов — рутений, осмий, родий, иридий, палладий и платина — являются наиболее тяжелыми элементами VIII группы периодической системы. Все они относятся к числу редких элементов, наиболее распространенной из них является платина, содержание которой в земной коре составляет  $10^{-6}\%$ ; содержание остальных элементов порядка  $10^{-7}\%$ . Перечисленные элементы часто встречаются в природе в виде сплавов, например осмиридия, одного из источников осмия. Руды, богатые платиной, обычно содержат очень мало осмия, но, как правило, в одних и тех же рудах содержатся не только все платиновые металлы, но и другие благородные металлы, такие, как медь, серебро и золото. Встречаются они также в арсенидных, сульфидных и других рудах. Основными поставщиками платиновых металлов являются Канада, Южная Африка и СССР.

Поскольку относительные концентрации отдельных платиновых металлов и сопутствующих им элементов меняются в широких пределах, для их извлечения и очистки приходится применять самые разнообразные методы. Важным источником платиновых металлов являются сульфидные медно-никелевые руды из Южной Африки; обогащение таких руд производят промыванием и флотацией, после чего их спекают с известью, коксом и песком и обрабатывают в бессемеровском конвертере. Полученный медно-никелевый сульфидный «штейн» сплавляют с сульфатом натрия, при этом испаряют  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , а в нижнем слое остается  $\text{NiS}$ . Последний обжигают до окиси, восстанавливают углем и переплавляют в слитки для изготовления анодов. Медные слитки аналогичным способом перерабатывают на медные аноды. Анодные шламы из электролитических ванн содержат платиновые металлы, серебро и золото. Разделение и очистка самих платиновых металлов довольно сложна, и ее можно вести разными способами; в настоящее время технология этих процессов весьма усовершенствована и позволяет получать металлы с чистотой не менее 99,5% (см. литературу).

На отдельных стадиях химического разделения платиновых металлов применяют следующие специфические реакции:

1. Os и Ru не растворяются ни в одной из кислот вплоть до точки кипения, тогда как Pd довольно легко растворяется в азотной кислоте, остальные металлы более или менее растворимы в царской водке.

2. Os и Ru окисляются при щелочной окислительной плавке, например с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или с  $\text{NaOH} + \text{NaClO}_3$ ; плав растворяется в воде с образованием осматов и рутенатов. Рутенаты восстанавливаются

водным спиртом до черной нерастворимой окиси  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в то время как осмий остается в растворе в виде осмата (VI), который можно осадить в виде аммониевой соли. Оба элемента очищают перегонкой в виде четырехокисей.

3. При действии  $\text{FeSO}_4$  на раствор, освобожденный от Os и Ru, осаждается золото, Rh, Ir и Pd при этом восстанавливаются до низшего состояния окисления, а хлоро комплекс  $\text{PtCl}_6^{2-}$  (наиболее устойчивый как к действию восстановителей, так и к гидролизу) можно осадить в виде аммонийной соли.

4. При обработке раствора, содержащего  $\text{Rh}^{III}$  и  $\text{Ir}^{IV}$ , солями  $\text{ClO}_3^-$  или  $\text{BrO}_3^-$  в  $\text{NaHCO}_3$  буфере родий и иридий осаждаются в виде гидратированных окислов.

5. Красный комплекс платины со  $\text{SnCl}_2$  (стр. 471), который образуется при восстановлении  $\text{PtCl}_6^{2-}$  анионами  $\text{SnCl}_2$ , можно проэкстрагировать из водного раствора эфиром или этилацетатом; этот полезный лабораторный прием, вероятно, не применяют в промышленном масштабе.

6. Гексахлорородат(III) натрия в гидратированном и в безводном состоянии не растворяется в этаноле, что позволяет отделить его от натриевых солей гексахлоро анионов палладия(IV), платины(IV) и иридия(IV), легко растворимых в этаноле.

## 30.Д.2. Металлы

Некоторые свойства платиновых металлов приведены в табл. 30.Д.1. Металлы получают в губчатом состоянии или в виде порош-

Таблица 30.Д.1

Некоторые свойства платиновых металлов

Элемент	Т. пл. °С	Внешний вид	Наилучший способ растворения
Ru	~2310	Серовато-белый, хрупкий, довольно твердый	Щелочная окислительная плавка
Os	~3050	То же	То же
Rh	1960	Серебристо-белый, мягкий, ковкий	Горячая конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; конц. $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ при 125—150°
Ir	2443	Серебристо-белый, твердый, хрупкий	Конц. $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ при 125—150°
Pd	1552	Серовато-белый, блестящий, ковкий	Конц. $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl} + \text{Cl}_2$
Pt	1769	—	Царская водка

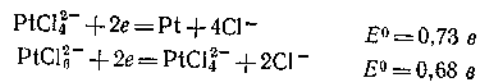


ка прокаливанием аммониевых солей гексахлоро-анионов. При нагревании выше 200° на воздухе или в атмосфере кислорода почти все комплексы и бинарные соединения этих элементов разлагаются с образованием металла, осмий окисляется в летучую окись OsO<sub>4</sub>, а рутений при нагревании до температуры красного каления превращается в RuO<sub>2</sub>, так что для получения чистого металла его необходимо восстанавливать водородом. Металлы можно также получать восстановлением кислых растворов солей или комплексов магния, цинком, моноксидом водорода или их восстановителями типа щавелевой и муравьиной кислот, а также электролизом в соответствующих условиях.

Платиновые металлы широко применяются в качестве катализаторов, разработаны особые способы восстановления солей этих металлов на различных носителях. Массивные металлы в виде сеток и фольги также находят применение в катализе; кроме того, их широко используют для изготовления электрических контактов и других изделий.

При температуре ниже ~100° Ru и Os не взаимодействуют с минеральными кислотами; легче всего их перевести в раствор при помощи щелочной окислительной плавки, например со смесью NaOH + Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub> и т. д. Rh и Ir исключительно устойчивы по отношению к кислотам; ни тот, ни другой металл в массивном виде не растворяются даже в царской водке. Тонкоизмельченный родий (губчатый) удается растворить в царской водке или в горячей концентрированной HCl под давлением кислорода или в присутствии перхлората натрия в запаянной трубке при 125—150°. При температуре красного каления Cl<sub>2</sub> превращает их в трихлориды.

Pd и Pt более реакционноспособны, чем остальные платиновые металлы. Pd растворяется в азотной кислоте с металлом в массивном состоянии реакция идет довольно медленно, но она ускоряется кислородом и окислами азота. Губчатый Pd медленно растворяется в соляной кислоте в присутствии хлора или кислорода. Платина значительно более устойчива к действию кислот; она нерастворима ни в одной отдельно взятой минеральной кислоте, но легко растворяется в царской водке и медленно даже в HCl в присутствии воздуха, так как



Платина не так инертна, как обычно принято считать. Известно по меньшей мере семьдесят окислительно-восстановительных реакций и реакций разложения, которые катализируются металлической платиной. В качестве примера следует указать реакцию между ионами Ce<sup>IV</sup> и Br<sup>-</sup>, а также разложение N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на N<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>.

В принципе, зная электрохимические свойства реагентов, можно заранее предсказать, может ли реакция катализироваться данным металлом или нет [1].

Как Pd, так и Pt взаимодействуют с расплавленными окислами щелочных металлов, особенно легко с перекисями, а также с I<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> при температуре красного каления. При работе с лабораторным оборудованием, изготовленным из платины, очень важно помнить, что платина при нагревании способна взаимодействовать со многими веществами, например с элементарными P, Si, Pb, As, Sb, S и Se. Поэтому следует избегать нагревания соединений указанных элементов в платиновой посуде, если в условиях опыта эти соединения могут восстановиться.

Как Pd, так и Pt поглощают большие количества молекулярного водорода. При 80° и 1 атм один объем Pd поглощает до 900 объемов водорода, что соответствует приблизительно составу PdH<sub>0,7</sub>. При более высоких температурах поглощаемый при данном давлении объем газа уменьшается. Поглощение сопровождается уменьшением электропроводности и магнитной восприимчивости: указанные факты, а также некоторые другие наблюдения позволяют предположить, что насыщенный водородом Pd содержит определенную гидридную фазу, хотя ее пределы и состав и структура точно не установлены. Водород способен также диффундировать сквозь слои массивного металла.

### 30.Д.3. Химия платиновых металлов

В химическом отношении все шесть платиновых металлов в некоторой мере подобны один другому, хотя каждый из них обладает определенными особенностями, связанными с различной устойчивостью состояний окисления, стереохимией соединений и т. д. Аналогия проявляется в основном в следующем.

1. *Бинарные соединения.* Известно большое число окислов, сульфидов, фосфидов и т. д., но наиболее важными бинарными соединениями являются галогениды.

2. *Химия водных растворов.* Это почти исключительно химия комплексных соединений. Ионы Ru<sup>II</sup>, Rh<sup>III</sup> и Pd<sup>II</sup> существуют в водных растворах перхлоратов, но в присутствии других анионов они образуют лигандо-комплексы. Многие на первый взгляд простые растворы, например водный раствор RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, имеют довольно сложный и часто неизвестный состав.

Многочисленные соли комплексных ионов, в первую очередь нитратов, в состав которых входят атомы галогенов или азотсодержащие лиганды, растворимы в воде. Для многих из них изучены реакции обмена и кинетика замещения в координационной сфере ком-

плекса, особый интерес вызывает а) *транс*-влияние, в частности в квадратных комплексах  $Pt^{II}$ , б) различия в механизмах реакции замещения между ионами всех трех рядов переходных элементов и в) необычно быстрые процессы переноса электрона с участием комплексных ионов тяжелых металлов [2].

3. *Соединения с лигандами π-типа* а) Помимо бинарных карбонатов, известных для всех металлов, кроме Pd и Pt, получены карбонилгалогениды и другие карбонильные комплексы б) Особыми свойствами отличаются комплексы Ru с окисью азота. в) Все платиновые металлы обладают замечательной способностью образовывать связи с углеродом, особенно с  $Ir$  и  $Rh$  и  $Os$  и  $Pt$  с алкенами, а для Pt также характерны связи с алкинами (см. стр. 190) г) Особенно подробно изучены комплексы с такими лигандами, как  $R_2S$ ,  $R_3P$  и  $R_4As$ , при помощи этих лигандов удается выделить устойчивые алкильные и гидридные комплексы. д) Характерной особенностью платиновых металлов является способность образовывать гидридные комплексы при восстановлении их соединений высших степеней окисления в присутствии некоторых лигандов.

Вначале будут рассмотрены бинарные соединения всех шести платиновых металлов, а затем химия каждого элемента отдельно.

### БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 30.Д.4. Окислы

Краткая характеристика безводных окислов приведена в табл. 30 Д 2, тетраоксиды Ru и Os будут описаны позднее (стр. 439). Окислы, как правило, инертны по отношению к водным растворам кислот, они восстанавливаются водородом до металла и при нагревании диссоциируют на металл и кислород.

$RuO_2$  редко удается получить в чистом виде; обычно он содержит меньше кислорода, а соответствующее количество  $Ru^{IV}$  при этом заменено на  $Ru^{III}$ . Реакционная способность  $OsO_2$  зависит от способа его получения, но вообще этот окисел легко окисляется при нагревании на воздухе, он растворяется в водной HCl с образованием хлороосматов(IV).

Платиновые металлы образуют также смешанные окисные системы, и некоторые из них изучены довольно подробно [3]. Так,  $BaRuO_3$  состоит из плотноупакованных слоев  $BaO_3$  и октаэдров  $RuO_6$ , между атомами Ru имеется связь металл — металл.

**Гидратированные окислы.** При добавлении щелочных гидроокисей к раствору галогенидов или нитратов платиновых металлов выпадают в осадок гидратированные окислы. Эти соединения редко удается получить в чистом виде, так как их очень трудно освободить

Таблица 30 Д 2

Безводные окислы платиновых металлов<sup>1</sup>

Окисел	Внешний вид	Структура	Примечания
$RuO_2$	Синевато-черный	Тип рутила	Образуется из $O_2$ и Ru, $RuS_2$ или $RuCl_3$ при 500—700°. Выделяет $O_2$ выше 700°. См. стр. 439
$RuO_4$	Оранжево-желтые кристаллы, т. пл. 25°, т. кип. 100°	Тетраэдрические молекулы	
$OsO_2$	Коричнево-черный	Тип рутила	Образуется при нагревании Os с $N_2O$ или с $OsO_4$ , а также при сжигании $OsO_3 \cdot 2H_2O$
$OsO_4$	Бесцветные кристаллы, т. пл. 10°, т. кип. 101°	Тетраэдрические молекулы	Получают при нагревании $OsO_3 \cdot 2H_2O$ (см. стр. 439)
$Rh_2O_3$	Коричневый	Тип рутила (хлорид)	Образуется при нагревании нитрата $Rh^{III}$ или $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ (в осадок выпадает при $> 1100^\circ$ )
$Ir_2O_3$	Коричневый	Тип рутила	Получают при нагревании нитрата $Ir^{III}$ или $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ (в осадок выпадает при $> 1100^\circ$ )
$IrO$	Черный	Тип рутила	Получают при нагревании $Ir_2O_3$ и $IrO_2$ (диссоциирует при $> 1100^\circ$ )
$IrO_2$ <sup>2</sup>	Черный	Возможно, является перекисным соединением	Образуется при спекании Ir с $Na_2O_2$ . Энергичный окислитель
$PdO$	Черный	—	Образуется из $Pd + O_2$ , диссоциирует при 875°, нерастворим в каких кислотах
$PtO_2$	Коричневый	—	Образуется при дегидратации $PtO$ (и др.). Диссоциирует при температуре $> 200^\circ$

<sup>2</sup> В атмосфере кислорода при температурах 800—1500° существует и безводный окисел  $RuO_3$ ,  $OsO_3$ ,  $RhO_3$ ,  $IrO_3$ ,  $PtO_3$ . Описано несколько твердых окислов, природа которых неясна:  $RuO_3$ ,  $OsO_3$ ,  $Ru_2O_3$ ,  $Rh_2O_3$ ,  $Os_2O_3$ ,  $Ru_2O_4$ .

от ионов щелочного металла, иногда они легко переходят в коллоидное состояние. Свежесоздаваемые окислы растворяются в кислотах.

Черную окись рутения, вероятно, состава  $Ru_2O_3 \cdot nH_2O$  получают из хлоридных растворов  $Ru^{III}$ , она легко окисляется на воздухе, вероятно, до  $RuO_2$ .  $nH_2O$  ее можно также получить восстановлением  $RuO_4$  или растворов, содержащих анион  $RuO_4^-$ . При восста-

повлении водной  $\text{RuO}_4$  водородом образуется  $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Окисел  $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получают восстановлением  $\text{OsO}_4$  или при добавлении  $\text{OH}^-$  к раствору  $\text{OsCl}_6^{2-}$ .

$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  выпадает в виде желтого осадка из растворов  $\text{Rh}^{III}$ . В щелочном растворе под действием сильных окислителей  $\text{Rh}^{III}$  превращается в единственный известный окисел  $\text{Rh}^{IV}$ — $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; при дегидратации это соединение теряет кислород.  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  можно получить только во влажной атмосфере; на воздухе этот окисел, по крайней мере частично, окисляется до  $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Последний окисел образуется и при окислении мягких окислителей на  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также при взаимодействии  $\text{OH}^-$  с  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

$\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  выпадает из раствора в виде желто-коричневого студенистого осадка, который при высушивании на воздухе темнеет, превращаясь в менее гидратированную коричневую форму, а при нагревании до  $100^\circ$  теряет еще часть воды; при этом он иногда чернеет. Полная дегидратация  $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  всегда сопровождается частичной потерей кислорода.

При кипячении  $\text{PtCl}_6^{2-}$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  получают красно-коричневый окисел  $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Он растворяется в кислотах и в крепких щелочах; полагают, что в щелочном растворе присутствуют гексагидроксоплатинат-анионы  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ . После нагревания до  $\sim 200^\circ$  гидратированная окись становится нерастворимой.

Очень неустойчивую гидратированную окись  $\text{Pt}^{II}$  получают добавлением  $\text{OH}^-$  к раствору  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ; после высушивания в атмосфере  $\text{CO}_2$  при  $120$ — $150^\circ$  ее состав приближается к  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ , но при более высоких температурах образуется  $\text{PtO}_2$  и  $\text{Pt}$ .

Недостаточно изучены гидратированные окислы  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Pd}^{III}$  и  $\text{Pd}^{IV}$ .

### 30.Д.5. Сульфиды, фосфиды и т. д.

Все платиновые металлы образуют очень сложные системы с неметаллическими и полуметаллическими элементами типа S, Se, Te, P, As, Bi, Sn и Pb. Халькогениды и фосфиды аналогичны соответствующим соединениям других переходных металлов; например, многие фосфиды платиновых металлов изоструктурны фосфидам металлов группы железа:  $\text{Ru}_2\text{P}$  — структурный аналог  $\text{Co}_2\text{P}$ ;  $\text{RuP}$  — аналог  $\text{FeP}$  и  $\text{CoP}$ ,  $\text{RhP}_3$  и  $\text{PdP}_3$  — аналоги  $\text{CoP}_3$  и  $\text{NiP}_3$ . Помимо соединений точного стехиометрического состава существуют также фазы, состав которых не всегда соответствует простой стехиометрии; и соединения, и фазы могут быть устойчивы при различных температурах и составах системы. Примером такой сложной системы может служить система палладий — сера, в которой обнаружены фазы  $\text{Pd}_4\text{S}$ ,  $\text{Pd}_{14}\text{S}_5$ ,  $\text{Pd}_{11}\text{S}_6$ ,  $\text{PdS}$  и  $\text{PdS}_2$ .

Бинарные соединения получают в особых условиях при непосредственном взаимодействии элементов, взятых в нужном соотношении. Обычно бинарные соединения представляют собой окрашенные в темный цвет вещества, нерастворимые в кислотах, за исключением  $\text{HNO}_3$  или царской водки. Некоторые из них обладают полупроводниковыми свойствами.

Сульфиды можно также получать действием  $\text{H}_2\text{S}$  на раствор соли платинового металла. Так, из  $\text{PtCl}_4^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  образуются соответственно  $\text{PtS}$  и  $\text{PtS}_2$ ; из растворов  $\text{Pd}^{II}$  выпадает  $\text{PdS}$ , который при нагревании с серой превращается в  $\text{PdS}_2$ ; полагают, что сульфиды  $\text{Rh}^{III}$  и  $\text{Ir}^{III}$  имеют состав  $\text{M}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , но точный состав их неизвестен.

Некоторые примеры бинарных соединений приведены в табл. 30.Д.3.

Таблица 30 Д 3

Некоторые соединения платиновых металлов с неметаллами

Тип структуры	Примеры
Пирит (стр. 388, ч. 2)	$\text{PtP}_2$ , $\text{PtAs}_2$ , $\text{PtSb}_2$ , $\text{MS}$ , $\text{MSe}_2$ , $\text{MTe}_2$ ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ )
Марказит (стр. 387, ч. 2)	$\text{RuP}$ , $\text{OsP}$
Структура $\text{NiAs}$ (стр. 388, ч. 2)	$\text{PdTe}$ , $\text{RuP}$
Структура $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{PdTe}_2$ , $\text{PtS}_2$ , $\text{PtSe}_2$ , $\text{PtTe}$
Квадратная координация	$\text{PtS}$

### 30.Д.6. Фториды

Фториды платиновых металлов и некоторые их свойства приведены в табл. 30.Д.4. Многие из этих веществ обладают необычными магнитными свойствами.

**Гексафториды.** Пожалуй, наиболее интересными соединениями с фтором являются гексафториды, из которых неизвестен только гексафторид палладия.

$\text{OsF}_6$  — нормальный продукт фторирования  $\text{Os}$  при  $300^\circ$  — наиболее устойчивое соединение этой группы; гексафториды остальных платиновых металлов образуются при фторировании металла, но вследствие термической неустойчивости в дальнейшем легко разлагаются; для получения в чистом виде их следует удалять из газовой фазы быстрым охлаждением. Нагревание платиновой проволоки электрическим током в атмосфере фтора сопровождается экзотермической реакцией, при которой образуются красные пары  $\text{PtF}_6$ .

Таблица 30 Д.4

Фториды платиновых металлов

II	III	IV	V	VI
—	RuF <sub>3</sub> коричневый	RuF <sub>4</sub> бесцветно желтый	[RuF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> темно-зеленый <sup>a</sup> , т.пл. 86,5°, т.кип. 227°	RuF <sub>6</sub> темно-коричневый, т.пл. 54°
—	—	OsF <sub>4</sub> желтый	[OsF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> зеленый <sup>b</sup> , т.пл. 70°, т.кип. 225,9°	OsF <sub>6</sub> желто-зеленый <sup>a</sup> , т.пл. 33,2°, т.кип. 47°
—	RhF <sub>3</sub> красный	RhF <sub>4</sub> голубой <sup>b</sup>	[RhF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> красный	RhF <sub>6</sub> желтый
—	IrF <sub>3</sub> черный	—	[IrF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> желтый, т.пл. 104°	IrF <sub>6</sub> желтый, т.пл. 44,0°, т.кип. 53°
PdF <sub>2</sub> бледно-фиолетовый <sup>b</sup>	—	PdF <sub>4</sub> кирпично-красный	—	—
—	—	PtF <sub>4</sub> желто-коричневый	[PtF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> темно-красный, т.пл. 80°	PtF <sub>6</sub> темно-красный, т.пл. 61,3°, т.кип. 69,1°

<sup>a</sup> В парах вещество бесцветно<sup>b</sup> Вещество, которому первоначально был приписан состав IrF<sub>4</sub>, как оказалось, имеет формулу IrF<sub>3</sub> (J. Chatt, J. L. Kice, R. R. Chitt, Chem. Comm. 1963, 252).<sup>c</sup> Ранние сообщения о синтезе этих веществ были опровергнуты в работе B. A. J. Lett, N. Lohmann, D. H. J. Chem. Soc. 1964, 619.

Устойчивость гексафторидов различных металлов уменьшается в последовательности: W>Re>Os>Ir>Pt и Ru>Rh; гексафториды этих металлов легко диссоциируют на фтор и низшие фториды RuF<sub>5</sub>, RhF<sub>5</sub> и PtF<sub>4</sub>. PtF<sub>6</sub> совершенно неустойчив и относится к числу наиболее сильных окислителей; при взаимодействии PtF<sub>6</sub> с кислородом и ксеноном образуются рассмотренные ранее (стр. 208, ч. 2 и 456, ч. 2) соединения O<sub>2</sub>PtF<sub>6</sub><sup>+</sup> и Xe(PtF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>. Летучесть гексафторидов понижается с ростом молекулярного веса соединений.

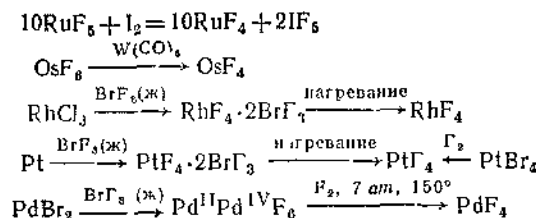
Все гексафториды очень реакционноспособны и обладают высокой коррозионной активностью, поэтому с ними следует работать в аппаратуре, изготовленной из никеля или из монель-металла; в случае необходимости допускается работа с кварцевой аппаратурой. Со стеклом (даже с совершенно сухим) при комнатной температуре реагируют только PtF<sub>6</sub> и RhF<sub>6</sub>. Гексафториды разлагаются не только термически, но и под действием ультрафиолетового излу-

чения; в этом случае диссоциирует даже OsF<sub>6</sub>, превращающийся при этом в OsF<sub>5</sub>. В газообразном состоянии гексафториды весьма энергично гидролизуются парами воды и жидкой водой, гидролиз IrF<sub>6</sub> приводит к образованию HF, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq), а в случае OsF<sub>6</sub> образуется OsO<sub>4</sub>, HF и OsF<sub>5</sub>. Все гексафториды построены в виде октаэдра. Подробно изучены их магнитные свойства и спектры; интерпретация этих данных часто требует привлечения усложненных вариантов теории поля лигандов.

Пентафториды. Эти соединения образуются при термической диссоциации гексафторидов MF<sub>6</sub> или при фторировании в условиях, когда гексафториды неустойчивы. Так, обычным продуктом фторирования Ru при 300° является RuF<sub>5</sub>, а из PtCl<sub>2</sub> при 350° образуется PtF<sub>5</sub>. OsF<sub>5</sub> обычно получают УФ-облучением OsF<sub>6</sub> либо восстановлением OsF<sub>6</sub> иодом в растворе IF<sub>3</sub>. Rh фторируется при 400° с образованием RhF<sub>5</sub>, а Ir при ~360° превращается в IrF<sub>5</sub> [4a].

Пентафториды также весьма реакционноспособны и очень легко гидролизуются; PtF<sub>5</sub> диспропорционирует на PtF<sub>4</sub> и PtF<sub>6</sub>. Наиболее интересной особенностью пентафторидов является их полимерный характер, строго установленный в случае RuF<sub>5</sub> [46]. Это соединение представляет собой тетрамер с нелинейными мостиками M—F—M, построенный аналогично пентафторидам Nb, Ta и Mo (стр. 347), но с несколько искаженной структурой. Наблюдаемые при нагревании изменения в окраске пентафторидов, например: зеленая [OsF<sub>5</sub>]<sub>4</sub> → зеленая жидкость → голубая жидкость → бесцветный газ — объясняются, вероятно, деполимеризацией.

Тетрафториды. Эти соединения получают при помощи следующих реакций:



Образование аддуктов с BrF<sub>3</sub> характерно для указанных реакций синтеза фторидов тяжелых металлов; возможно, эти аддукты являются ионными соединениями, например [BrF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·MF<sub>6</sub><sup>+</sup>, но, вероятнее всего, это нейтральные комплексы либо с двойными мостиками типа 30.Д.1, либо полимеры с одиночными фторными мостиками. Аналогичные аддукты с SeF<sub>4</sub>, где F<sup>-</sup> является более сильным донором, по-видимому, состоят из ионов, например (SeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·PtF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Тетрафториды энергично гидролизуются в воде. PdF<sub>4</sub> и PtF<sub>4</sub>, по-видимому, построены аналогично UCl<sub>4</sub>; атом ме-





Рентгеноструктурное исследование красновато-черных кристаллов  $PtCl_2$  показывает наличие кластерных групп  $Pt_6Cl_{12}$ . Такой кластер представляет собой октаэдр из атомов Pt с хлорными мостиками, расположенными таким образом, что вокруг каждого атома Pt образуется квадрат из атомов Cl [11 в]. Обычно  $PtCl_2$  является коричневато-зеленым твердым веществом, нерастворимым в воде, но растворимым в концентрированной кислоте с образованием ионов  $[PtCl_4]^{2-}$ . Известно большое число солей, содержащих этот анион. Коричневый дибромид и черные диодид образуются при термическом разложении соответствующих тетрагалогенидов, при этом возможно промежуточное образование тригалогенидов. Дигалогениды устойчивы в узком интервале температур, и их очень трудно получить в чистом виде.

Хлорид платины(IV) представляет собой красно-коричневое кристаллическое вещество, которое можно получить нагреванием платины в атмосфере хлора при 250—300° или нагреванием платины с  $AsCl_3$  или  $SeCl_4$  в запаянной трубке. Часто  $PtCl_4$  получают нагреванием до 300° платинохлористоводородной кислоты  $(H_2O)_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ . Тетрахлорид легко растворяется в воде и ацетоне, из водного раствора он кристаллизуется в виде нескольких гидратированных форм, некоторые из них, вероятно, содержат смешанные хлорогидроксо-комплексы типа  $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$ .

$PtBr_4$  и  $PtI_4$  получают непосредственным взаимодействием элементов при температуре ~150°. Оба галогенида представляют собой коричнево-черные порошки, слабо растворимые в воде, но умеренно растворимые в спирте и эфире. Они разлагаются при нагревании до ~180° на галоген и галогенид  $Pt^{II}$ .

При добавлении KI к охлажденному раствору  $PtCl_6^{2-}$  выпадает черный осадок состава  $PtI_3$ ; при 270° он превращается в  $PtI_2$ . Соединение  $PtI_3$  диамагнитно [12], но его природа неясна. По-видимому, это не смесь  $PtI_4$  и  $PtI_2$ ; не исключено, что оно относится к числу кластерных соединений.

### 30.Е. РУТЕНИЙ И ОСМИЙ

Химия этих элементов лишь в небольшой степени напоминает химию железа; аналогия с железом наблюдается только в некоторых соединениях, существующих в твердом состоянии, таких, как сульфиды или фосфиды, а также в комплексах с лигандами π-типа, таких, как CO или π- $C_6H_6$ . Рутений и осмий значительно легче, чем железо, переходят в высшие состояния окисления (VI и VIII); в химии этих элементов очень важное место занимают четырехокиси  $MO_4$ , а также оксогалогениды и оксо-анионы. По химическим свойствам оба элемента очень близки к рению; особенно это относится к

кислородсодержащим соединениям. Рутений образует особую группу нитрозильных комплексов, которые не имеют аналогов ни у Re, ни у Os.

Природа образующихся в растворе так называемых «простых» соединений обоих элементов вовсе не так уж проста. Имеется очень мало сведений о простых аква-ионах, практически в любых водных растворах с любыми анионами рутений и осмий образуют комплексные ионы.

Состояния окисления и стереохимия соединений Ru и Os суммированы в табл. 30.Е.1

Таблица 30.Е.1

Состояния окисления и стереохимия соединений рутения и осмия

Состояние окисления	Координатное число	Геометрия	Лиганды
Ru-II	4	Тетраэдр (?)	$Ru(CO)_4^{2-}$ (?), $[Ru(diphos)_2]^{2-}$
Ru <sup>0</sup> , Os <sup>0</sup>	5	Тригональная бипирамида	$Ru(CO)_5$ , $Os(CO)_5$ , $Ru(CO)_5(PPh_3)_2$
Ru <sup>I</sup> , d <sup>7</sup>	5	?	$NORu(SCN)_4$ (?)
Ru <sup>II</sup> , Os <sup>II</sup> , d <sup>6</sup>	5	Октаэдр	$RuCl(PPh)_4$ $[RuNOCl]^{2+}$ , $[Ru(dipy)_2]^{2+}$ , $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ , $[Os(CN)_6]^{2-}$ , $RuCl_2CO(PEtPh_2)_2$ , $OsHCl(diphos)_2$
Ru <sup>III</sup> , Os <sup>III</sup> , d <sup>5</sup>	6 <sup>a</sup>	Октаэдр	$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ , $[RuCl_5H_2O]^{2-}$ , $[Os(dipy)_3]^{3+}$ , $K_3RuF_6$ , $[OsCl_6]^{2-}$
Ru <sup>IV</sup> , Os <sup>IV</sup> , d <sup>4</sup>	6 <sup>a</sup> , 6 <sup>b</sup>	Октаэдр	$K_2OsCl_6$ , $K_2RuCl_6$ , $[Os(diars)_2X_2]^{2+}$ , $RuO_2$ (типа рутила)
Ru <sup>V</sup> , Os <sup>V</sup> , d <sup>3</sup>	5 в па- рах (?)	?	$RuF_5$
	6	Октаэдр	$KRuF_6$ , $NaOsF_6$ , $(RuF_6)_4$
Ru <sup>VI</sup> , Os <sup>VI</sup> , d <sup>2</sup>	4	Тетраэдр	$RuO_4^{2-}$
	5	?	$OsOCl_4$
	6 <sup>b</sup>	Октаэдр	$RuF_6$ , $OsF_6$ , $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ , $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ , $[OsNCl_5]^{2-}$
Ru <sup>VII</sup> , Os <sup>VII</sup> , d <sup>1</sup>	4	Тетраэдр	$RuO_4^-$
	6	Октаэдр	$OsOF_6$
Ru <sup>VIII</sup> , Os <sup>VIII</sup> , d <sup>0</sup>	4	Тетраэдр	$RuO_4$ , $OsO_4$ , $[OsO_3N]^-$
	5	?	$OsO_3F_2$
	6	Октаэдр	$[OsO_2F_3]^-$ , $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния Ru<sup>b</sup> Наиболее распространенные состояния Os



30.Е.1. Рутений(II) и осмий(II),  $d^6$ 

За исключением дигалогенидов осмия, для обоих элементов не известно ни одной простой соли, но они образуют множество комплексов. Обычно их получают восстановлением галогенидов или галогенидных комплексов  $Ru^{III}$ ,  $Os^{III}$ ,  $Ru^{IV}$  или  $Os^{IV}$  в присутствии соответствующих лигандов. В отдельных случаях сами лиганды могут служить в качестве восстановителя.

Все комплексы  $Ru^{II}$  и  $Os^{II}$  построены в виде октаэдров; они диамагнитны и, как правило, кинетически инертны. Все эти характеристики хорошо согласуются с конфигурацией  $d$ -электронов  $t_{2g}^6$ . Единственным кажущимся исключением является формально пятикоординационный комплекс  $RuCl_2(PPh_3)_2$  [11], однако в действительности шестое координационное положение здесь заблокировано атомом водорода фенильного кольца, так что образуется квазиоктаэдрический комплекс. В других случаях известно, что недостающие координационные положения занимают несвязанные атомы лиганда, дополняя до шести координационное число металла (см. стр. 460).

При обработке растворов  $RuCl_3$  водородом под давлением в присутствии ионов  $Ti^{3+}$ , а также при электролитическом восстановлении образуются синие растворы хлоридных комплексов. Однако в растворе тетрафенилбората или  $p$ -толуолсульфоната можно получить гексакво-ион  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ . В присутствии других ионов, даже трифторацетата, образуются ацидо-комплексы; анион  $ClO_4^-$  в этих условиях восстанавливается. Потенциал пары  $Ru^{III}/Ru^{II}$  принят равным 0,22 в (см. также [15]), и растворы  $Ru^{II}$  легко окисляются на воздухе [2а]. Синие хлоридные комплексы окисляются даже водой [26].

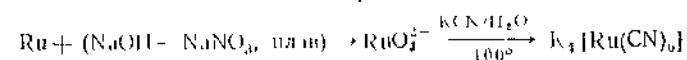
**Азотсодержащие лиганды.** Восстановление любого соединения рутения с минеральной кислотой в аммиачном растворе  $NH_4Cl$  цинковой пылью приводит к образованию раствора, из которого можно выделить оранжевую кристаллическую соль  $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ . Эта соль образует желтые кристаллические двойные соли с галогенидами  $Zn$  или  $Cd$ . Она является энергичным восстановителем. Известен ряд родственных соединений рутения [3, 15].

$[Ru(dipy)_3]Cl_2$  и его осмиевый аналог впервые были получены сплавлением соответственно хлорида  $Ru^{III}$  и  $K_2OsCl_6$  с 2,2'-дипиридиллом при 250°; но удобнее получать такие катионы нагреванием водных растворов  $K[Ru^{III}Cl_5H_2O]$  или  $(NH_4)_2OsBr_6$  с 2,2'-дипиридиллом в присутствии восстановителя. Используя в качестве восстановителя сахарозу или  $d$ -tartрат натрия, удается осуществить асимметрический синтез и получить с высоким выходом левовращающие изомеры [4а]. В этой реакции восстановитель, помимо своего основного назначения, играет также роль комплексообразователя

промежуточного продукта, определяя, таким образом, стереохимию реакции. Подобные асимметрические синтезы вообще встречаются очень редко, но известны примеры таких синтезов с участием комплексов  $Co^{III}$  и  $Cu^{II}$ . Методом замещения можно получить обширный ряд солей указанных ионов и их комплексов с 1,10-фенантролином. При восстановлении  $K[Ru^{IV}Cl_5H_2O]$  в присутствии оксалата калия образуется оксалатный комплекс [46]  $[Ru(dipy)_2ox] \cdot 4H_2O$ , который служит удобным исходным продуктом для синтеза комплексов  $Ru^{III}$ , например путем окисления хлором.

Ион  $[Ru(dipy)_3]^{2+}$  сообщает всем соединениям, в состав которых он входит, интенсивную красную окраску; он исключительно устойчив: хлорид не разлагается при нагревании до 300°, а также при кипячении с концентрированной  $HCl$  или с 50%-ным  $KOH$ . Оптические изомеры этого иона не подвергаются рацемизации в водных холодных растворах и лишь медленно рацемизируются при нагревании до 90°. Интересная особенность иона  $[Os(dipy)_3]^{2+}$  состоит в том, что его очень устойчивые оптические изомеры можно окислить в  $[Os(dipy)_3]^{3+}$  и снова восстановить в  $[Os(dipy)_3]^{2+}$  без изменения оптической активности.

$Ru^{II}$  и  $Os^{II}$  образуют очень устойчивые анионы гексацианидов. Такие комплексы можно получать различными способами, например



а также быстрым упариванием на паровой бане раствора  $RuCl_3$  в присутствии избытка  $KCN$  до образования бесцветного остатка либо упариванием раствора  $K_2OsO_4$ , содержащего  $KCN$ , с последующим прокаливанием остатка. При помощи реакций замещения из полученных таким образом калиевых солей можно синтезировать ряд других солей; в случае рутения удалось также выделить в свободном виде кислоту  $H_4[Ru(CN)_6]$ .

Как  $Ru^{II}$ , так и  $Os^{II}$  образуют комплексы типа  $[M(diars)_2X_6]$ , где  $X$  — галоген или  $SCN^-$ . Такие комплексы образуются при обработке избытком арсина галогенидов  $Ru^{III}$  или  $[Os^{IV}X_6]^{2-}$  в спиртовом растворе; арсин здесь играет роль восстановителя. Указанные комплексы являются неэлектролитами и имеют желтую, оранжевую или коричневую окраску. Известны также мономерные триарсиновые комплексы [5], а также разнообразные смешанные комплексы с фосфинами и арсинами (см. ниже); все они являются неэлектролитами.

Описан ряд комплексов  $Ru^{II}$  с аммиаком и одним из серосодержащих лигандов:  $SO_3$ ,  $HSO_3^-$  или  $SO_3^{2-}$ , а также, возможно, и с ионами хлора. Типичными примерами служат  $[Ru(NH_3)_5SO_3] \cdot 2H_2O$ ,  $[Ru(NH_3)_4(SO_2)ClCl]$  и  $Na_4[Ru(NH_3)_2(SO_3)_2(SO_3H)_2] \cdot 6H_2O$ . Их получают действием бисульфита натрия на амминные

комплексы  $Ru^{III}$ . Рентгеноструктурное исследование соединения  $[Ru(NH_3)_4(SO_2)Cl]Cl$  подтвердило, что группа  $SO_2$  связана с металлом через атом серы и является монодентатным лигандом [5a].

**Комплексы рутения и осмия с окисью азота.** Известны разнообразные комплексы Ru и Os с окисью азота, но осмиевые соединения не отличаются особой устойчивостью и не очень интересны. Однако рутений образует очень много комплексов с NO — значительно больше, чем любой другой переходный элемент; эти комплексы составляют очень важную особенность химии рутения. Группа  $RuNO$ , содержащаяся в указанных соединениях, может входить в состав как анионных, так и катионных октаэдрических комплексов; она отличается исключительной устойчивостью и сохраняется в ходе разнообразных реакций замещения и окислительно-восстановительных реакций. Во всех случаях, когда рутениевое соединение или раствор, содержащий рутений, находится в течение некоторого времени в контакте с окисью азота, можно почти с уверенностью ожидать, что образовалась связь металла с NO. Несомненно, продажные образцы соединений Ru могут содержать окись азота и перед использованием их всегда следует проверять на содержание NO. Такую проверку удобно вести при помощи ИК-спектров, так как у всех рутениевых комплексов с NO имеется интенсивная полоса поглощения в области  $1845\text{—}1930\text{ см}^{-1}$ .

Группа  $RuNO$  способна присоединять почти все известные лиганды; типичными примерами могут служить  $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]I$ ,  $K_2[RuNOCl_5]I$ ,  $K_2[RuNO(CN)_5]I$ ,  $[RuNO(NH_3)_4Cl]Cl_2$  и  $RuNO[S_2CN(CH_3)_2]_2$ . Подобные комплексы получают самыми разнообразными методами, а источником NO могут служить  $HNO_3$ , NO,  $NO_2$  или анион  $NO_2^-$ . При упаривании раствора  $RuO_4$  в 8 M HCl в присутствии  $HNO_3$  образуется раствор пурпурного цвета; добавляя к нему хлорид аммония, осаждают соль  $(NH_4)_2[RuNOCl_5]I$ . Если эту соль прокипятить в водном аммиаке, то она превратится в золотисто-желтое соединение  $[RuNO(NH_3)_4Cl]Cl_2$ . При нагревании солянокислого раствора продажного «тетрахлорида» рутения в присутствии NO или  $NO_2$  образуется раствор сливового цвета, из которого можно выделить кирпично-красное вещество состава  $RuNOCl_3 \cdot 5H_2O$ . При добавлении к этому раствору основания образуется темно-коричневый студенистый осадок  $RuNO(OH)_3 \cdot H_2O$ . Кипячением этого вещества в 8 M  $HNO_3$  с последующим упариванием получают красный раствор, из которого при помощи ионообменных смол выделены и идентифицированы комплексы  $[RuNO(NO_2)_4H_2O]^-$ ,  $[RuNO(NO_2)_2(H_2O)_3]^+$ ,  $[RuNO(H_2O)_4]^{2+}$  и  $[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$ . В этом растворе присутствуют и другие комплексные анионы и нейтральные соединения, главный из которых — комплекс  $[RuNO(NO_2)_3(H_2O)_3]$  — можно экстрагировать трибутилфосфатом [6]. При помощи ионного обмена была изучена хлоридная

система; в ней обнаружен и охарактеризован ряд соединений, от  $[RuNOCl_4(H_2O)_4]^{2+}$  до  $[RuNOCl_6]^{2-}$ . Комплексы  $[RuNOCl_4(H_2O)_4]^-$  и  $[RuNOCl_3(H_2O)_5]$  являются слабыми кислотами, которые диссоциируют с образованием гидроксо-комплексов [7].

Как указывалось выше, подавляющее большинство комплексов Ru с NO имеют общую формулу  $RuNOCl_5$ ; если постулировать, что электрон переходит от молекулы NO к  $Ru^{III}$  с последующим дативным взаимодействием между  $NO^+$  и атомом металла, то рутений в таких комплексах является формально двухвалентным. Железо почти не образует подобных октаэдрических комплексов, если не считать цианидных производных. Различное поведение обоих элементов можно частично приписать низкой энергии стабилизации для иона рутения с конфигурацией  $t_{2g}^6 e_g^2$ , вследствие чего  $Ru^{III}$  легко принимает электрон от молекулы NO, превращаясь в  $Ru^{II}$  с конфигурацией  $t_{2g}^6$ . Большой радиус иона  $Ru^{II}$  ( $\sim 0,72\text{ \AA}$ ) по сравнению с радиусом иона  $Fe^{2+}$  ( $\sim 0,64\text{ \AA}$ ) способствует более эффективному  $d\pi\text{—}p\pi$ -перекрыванию, за счет которого образуется  $\pi$ -связь с молекулой NO. Соединения осмия с окисью азота сравнительно редки и менее устойчивы, чем их рутениевые аналоги, но в этом случае различия можно объяснить повышенной устойчивостью к окислению, характерной для комплексов двухвалентного осмия. Возможно также, что вследствие легкости, с которой окисляются Ru и Os в состоянии  $+I$ , оба металла не способны к образованию группировок с двумя молекулами NO в октаэдрических комплексах.

Для некоторых комплексов рентгеноструктурные данные указывают, что группа  $Ru\text{—}N\text{—}O$  является нелинейной; однако в единственной точной работе (для соединения  $Na_2[Ru(NO_2)_4NO(OH)]$ ) было обнаружено, что эта группа линейна, а расстояние  $R\text{—}N$  очень короткое, что согласуется с конфигурацией  $R=N^+=\ddot{O}$ ; группы NO и OH находятся в *транс*-положениях одна к другой. О сильном *транс*-влиянии группы NO свидетельствует также легкость, с которой происходит замещение в *транс*-положении к ней таких лигандов, как  $NH_3$  или  $Cl^-$  [9].

**Карбонильные и фосфиновые комплексы рутения(II) и осмия(II).** Подобно другим платиновым металлам, Ru и Os легко образуют карбонильные соединения. Группу CO можно ввести как непосредственно при помощи окиси углерода, так и при действии муравьиной кислоты или некоторых спиртов, особенно в щелочных растворах; в последнем случае могут также образовываться гидридные соединения. Большинство описанных комплексов содержат  $Ru^{II}$ , хотя известно несколько тесно связанных с ними соединений  $Ru^{III}$ .

При действии CO на спиртовой раствор продажного  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  образуется ряд разнообразных соединений, примеры которых приведены в схеме на рис. 30.Е.1, где в качестве фосфина обычно фигурирует  $PEt_3Ph$ ; другие фосфины и арсины ведут себя аналогично,



$\text{Ru}^{\text{III}}$ , которые вновь окисляются на воздухе в соединения  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ . При помощи ионного обмена удалось выделить и четко охарактеризовать ионы  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , а также *цис*- и *транс*- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ ; для них были сняты электронные спектры поглощения, так что эти комплексы нетрудно идентифицировать [14].

Треххлористый осмий можно получить в водном или этанольном растворе, однако природа содержащихся в них комплексов точно неизвестна; в отличие от рутения такие растворы устойчивы к действию мягких окислителей и не окисляются, но при добавлении щелочи к горячему раствору образуется гидратированная окись.

**Аммино-комплексы.** Известны различные типы комплексов  $\text{Ru}^{\text{III}}$  с аммиаком. Бесцветный гексаммин  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  лучше всего получать окислением  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  сулемой. Пайдепо, что стандартный потенциал такой пары  $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}$  равен 0,214 в [15]. Кипячением с крепкой  $\text{HCl}$  гексаммин можно превратить в соль  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . При обработке хлоропентамина водным раствором аммиака с последующим осторожным подкислением можно также получить  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ . Основной гидролиз  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  происходит в  $\sim 10^6$  раз быстрее, чем кислый [16], что напоминает соответствующие комплексы  $\text{Co}^{\text{III}}$ , но отличается от кинетики гидролиза соединений  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , у которых основной гидролиз протекает медленно. Известны также тетрааммины  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$ ; для случая  $\text{X}=\text{Cl}$  выделено две формы тетрамина; полагают, что это *цис*- и *транс*-изомеры. Описаны также два неустойчивых триаммина  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ). Комплексы с дипиридиллом типа  $[\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  лучше всего получать из  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dipy})_2(\text{ox})]$  указанным выше способом.

Для осмия (III) описано всего лишь несколько аммино-комплексов. Гексаммины  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$  получают наряду с другими продуктами при действии жидкого аммиака на гексабромосмат(IV). Известен пентаммин  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ ; комплексы с 2,2'-дипиридиллом и 1,10-фенантролином [17] описаны для  $\text{Os}^{\text{II}}$  и  $\text{Os}^{\text{III}}$ .

**Галогенидные комплексы.** До сих пор не известно ни одного комплекса  $\text{Os}^{\text{III}}$  со фтором. При обработке  $\text{RuCl}_3$  расплавом  $\text{KHF}_2$  можно получить соль  $\text{K}_3\text{RuF}_6$ , которая представляет собой вещество серого цвета, инертное по отношению к воде, но растворяющееся в разбавленных кислотах. Такие растворы, по-видимому, содержат ион  $[\text{RuF}_6]^{3-}$  либо в неизменном виде, либо лишь в небольшой степени гидролизованной.  $\text{Ru}^{\text{III}}$  образует большое число хлоро-комплексов, для некоторых из них описаны менее изученные бромидные аналоги, но не известно ни одного иодидного комплекса. По стехиометрическому составу хлоро-комплексы бывают следующих типов:  $\text{M}^{\text{I}}\text{RuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{RuCl}_6$ ,  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{RuCl}_6$  и  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{RuCl}_7$ . Вероятно, гексахлоро-комплексы (для них не известно

ни одного бромного аналога) содержат ион  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ; строение остальных соединений не установлено.

Для  $\text{Os}^{\text{III}}$  описаны только галогенидные комплексы, которые содержат ионы  $[\text{OsCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{OsBr}_6]^{3-}$ , причем существование второго из них установлено не вполне надежно.

**Другие соединения.**  $\text{Ru}^{\text{III}}$  и  $\text{Os}^{\text{III}}$  образуют несколько комплексов с атомами кислорода в качестве доноров, например с  $\beta$ -дикетонами и оксалат-ионом [18]  $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$ .

Растворимые в воде устойчивые оранжевые соли  $\text{Ru}$  и  $\text{Os}$ , которым первоначально приписывали формулу  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_5]$ , в действительности, как показало исследование их ИК-спектров, содержат ионы  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})\text{NO}]^{2-}$  (см. стр. 428).

Комплексные катионы  $[\text{Ru}(\text{diars})_2\text{X}_2]^+$  и  $[\text{Os}(\text{diars})_2\text{X}_2]^+$  можно получить окислением описанных ранее аналогичных комплексов  $\text{Ru}^{\text{II}}$  и  $\text{Os}^{\text{II}}$ . При взаимодействии фосфинов с гексагалогенидными комплексами  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  и  $\text{Os}^{\text{IV}}$  образуются соединения типа  $[\text{MX}_3(\text{R}_3\text{P})_3]$ .

Все известные комплексы  $\text{Ru}^{\text{III}}$  и  $\text{Os}^{\text{III}}$  являются низкоспиновыми и имеют один неспаренный электрон. Если считать комплексы строго октаэдрическими, то в соответствии с теорией поля лигандов они должны иметь электронную конфигурацию  $t_{2g}^5$ . Исследование спектров этих комплексов и их интерпретация не позволяют сделать окончательных выводов в этом отношении  $d-d$ -Переходы наблюдать довольно трудно, так как в этой же области следует ожидать появления интенсивной полосы переноса заряда. Как отмечалось в введении к данной главе, низкоспиновые ионы  $d^5$  обладают нормальными магнитными свойствами, за исключением случаев, когда величина  $kT/\lambda$  становится очень малой. Так, при комнатной температуре магнитные моменты комплексов  $\text{Ru}^{\text{III}}$  ( $\lambda \sim 1,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) лежат в пределах 1,8—2,1  $\mu\text{B}$ , и даже у комплексов  $\text{Os}^{\text{III}}$ , отличающихся довольно большой величиной  $\lambda$  ( $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), моменты имеют почти «нормальные» значения, т. е. в пределах 1,6—1,95  $\mu\text{B}$ .

### 30.Е.3. Комплексы рутения(IV) и осмия(IV), $d^4$

Таких комплексов известно сравнительно немного. Наиболее важными из них являются галогенидные комплексы, особенно соединения осмия.

Как  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ , так и  $\text{Os}^{\text{IV}}$  можно получить в виде гексафторидных комплексов. Рутениевые комплексы  $\text{K}_2\text{RuF}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{RuF}_6$  можно получить при действии воды на соответствующие соли  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{V}}\text{F}_6$ , а бариевую соль — непосредственным фторированием смеси  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{BaCl}_2$ . Бариевое соединение имеет синюю окраску, а другие соли окрашены в желтый или розовый цвет в зависимости от цвета соответствующего комплекса  $\text{Ru}^{\text{V}}$  (см. ниже). Указанные соединения

медленно разлагаются во влажной атмосфере, и из холодных водных растворов при стоянии выпадает гидратированная окись  $Ru^{IV}$ . Теплые или щелочные растворы быстро разлагаются. При обработке соляной или бромистоводородной кислотами из фторидных комплексов образуются соответственно ионы  $[RuCl_6]^{2-}$  и  $[RuBr_6]^{2-}$ . Ион гексафтороосмата(IV) получают при действии водной щелочи на соли  $MOsF_6$ ; из таких растворов были выделены соли с катионами K, Cs, Na, NH<sub>4</sub> и Ba. Все они кремового или белого цвета и устойчивы к действию воды и разбавленных кислот.

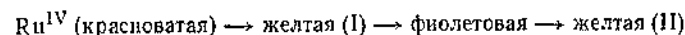
Известно, что ионы  $[RuCl_6]^{2-}$  и  $[RuBr_6]^{2-}$  не отличаются особой устойчивостью. Калиевую соль аниона  $[RuCl_6]^{2-}$  можно получить спеканием металлического рутения с хлоратом калия и последующим добавлением хлорида калия к раствору, образующемуся при выщелачивании плава; эта же соль выпадает при пропускании хлора через раствор  $Ru^{III}$ , содержащий избыточное количество хлорид-ионов. Реакцией замещения из калиевой соли можно получить другие соли. При этом полезно помнить, что чем крупнее катион, тем менее растворима его соль. Указанные соли окрашены в темно-коричневый или пурпурный цвет; о присутствии в них октаэдрического иона  $[RuCl_6]^{2-}$  можно судить по изоморфности этих солей соответствующим солям Os, Ir, Pd и Pt. В растворе ион  $[RuCl_6]^{2-}$  имеет желтый цвет, но вследствие разложения эти растворы быстро чернеют.

Соответствующие гексабромиды окрашены в черный цвет; по своим свойствам они напоминают гексахлориды, но еще легче гидролизуются и поэтому не имеют большого значения.

Хлорид  $Ru^{IV}$  известен только в виде гидрата  $RuCl_3 \cdot 5H_2O$ , а также родственого ему гидроксохлорида  $Ru(OH)Cl_2$ . Оба соединения, по-видимому, образуются в различных условиях при восстановлении или разложении  $RuO_4$  в соляной кислоте. Гидратированный хлорид образуется в виде красных гигроскопичных кристаллов при нагревании солянокислого раствора комплексного оксихлорида  $(H_2O)_2RuO_2Cl_4$  в токе хлора с последующим упариванием над  $P_2O_5$ . Следует предположить, что вода в этой необычной реакции играет роль восстановителя. Гидроксохлорид удается выделить (упариванием досуха раствора  $RuO_4$  в соляной кислоте) в виде темно-красного твердого вещества, очень хорошо растворимого в воде. Окраска гидроксохлорида позволяет полагать, что это вещество, а возможно, и гидратированный тетрахлорид по своей природе близки «рутениевому красному» (см. стр. 436) с той лишь разницей, что вместо  $NH_3$  они содержат  $H_2O$ ; поэтому не исключено, что оба указанных соединения в действительности построены значительно сложнее, чем это следует из простой формулы.

Система  $Ru^{IV}-Cl$  в водном растворе при малой концентрации ионов хлора очень сложна как в кинетическом смысле, так и в от-

ношении устанавливающихся здесь равновесий и еще недостаточно хорошо изучена. По-видимому, в ней труднее разобраться, чем в аналогичной системе для  $Ru^{III}$ . При добавлении ионов хлора к перхлоратному раствору, содержащему  $Ru^{IV}$ , происходит последовательное изменение окраски, причем как последовательность, так и время, в течение которого сохраняется та или иная окраска, зависят и от pH, и от концентрации ионов хлора. В области  $[Cl^-] > 0,1 M$  и  $[H^+] > 0,4 M$  наблюдаются следующие изменения окраски раствора:



Полагают, что растворы с желтой окраской (I) содержат довольно лабильные и, вероятно, многоядерные комплексы. На стадии с фиолетовой окраской раствора предполагается образование  $[Ru(H_2O)_2(OH)_2Cl_2]^-$ ; это соединение может превращаться в желтые анионные комплексы  $[Ru(H_2O)(OH)_2Cl_3]^-$  и  $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ . Однако указанные предположения носят умозрительный характер.

К числу наиболее важных комплексов осмия относятся соли анионов  $[OsCl_6]^{2-}$  и  $[OsBr_6]^{2-}$ ; их очень часто используют в качестве исходных соединений для синтеза других комплексов осмия. Все эти соли имеют окраску от красной до коричневой и образуют оранжевые растворы; при низком кислотности из раствора легко выпадает черная окись  $OsO_2 \cdot 2H_2O$  [19]. Соль  $K_2OsCl_6$  получают нагреванием металлического осмия с хлоридом калия в атмосфере хлора, а также восстановлением  $OsO_4$  водным раствором спирта в присутствии избытка хлорида калия. Из калиевой соли или из растворов, которые, по-видимому, содержат свободную кислоту  $H_2OsCl_6$ , были получены многие другие соли. Осмийхлористоводородная кислота образуется при кипячении солянокислого раствора  $OsCl_4$  до появления коричневой и, наконец, красной окраски. Совершенно ясно, что ион  $[OsCl_6]^{2-}$  значительно более устойчив к гидратации, чем  $[RuCl_6]^{2-}$  или  $[IrCl_6]^{2-}$ .

При кипячении  $OsCl_4$  в избытке бромистоводородной кислоты получают раствор  $H_2[OsBr_6]$ ; выделены многие соли этой кислоты. Как правило, эти соли черного цвета, а в растворе имеют темную пурпурную окраску. Черные соли сравнительно неустойчивого аниона  $[OsI_6]^{2-}$  не представляют особого интереса.

Описаны также гидроксогалогенидные комплексы  $M_2^I[RuCl_6(OH)]$ ,  $M_2^I[OsCl_6(OH)]$  и  $M_2^I[OsBr_6(OH)]$ . Однако, как оказалось, первое из этих соединений в действительности отвечает формуле  $M_4^I[RuCl_6ORuCl_6] \cdot H_2O$ ; есть основания полагать, что и осмиевые комплексы построены подобным же образом [19].

Рутений(IV) не образует истинных катионных комплексов, а для осмия(IV) известно лишь два типа таких комплексов. Так,

упомянутые ранее диарсиновые комплексы  $\text{Os}^{\text{III}}$  не окисляются галогенами, перманганатом и  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , но под действием 15 н. азотной кислоты они превращаются в ионы  $[\text{Os}(\text{diars})_2\text{X}_2]^{2+}$ , которые можно выделить в виде перхлоратов. Существуют также некоторые комплексы  $\text{Os}^{\text{IV}}$ , очевидно, с депротонированной молекулой этилендиамина, у которой протон удален от атома азота ( $\text{en-H}$ ):  $[\text{Os}(\text{en-H})_2(\text{en})]^{2+}$  и  $[\text{Os}(\text{en-H})(\text{en})_2\text{X}_3]$ , но структуры их неизвестны.

Особый интерес представляет соединение  $\text{K}_2[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Долгое время ему приписывали формулу  $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{OH}]$ , на основе

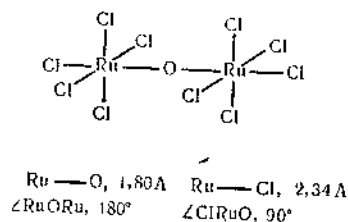


Рис. 30.Е.2. Структура иона  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$ .

которой было трудно объяснить его диамагнетизм. Сейчас известно, что эта соль содержит двухъядерный анион, строение которого изображено на рис. 30.Е.2. На основе простого метода МО нетрудно объяснить диамагнетизм группировки  $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ . Если все три атома расположены вдоль оси  $z$ , а поле лигандов вокруг каждого иона  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  является почти точно октаэдрическим, то до взаимодействия с кислородом каждый ион  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  имеет конфигурацию  $d_{xy}^2 d_{xz} d_{yz}$ . За счет перекрывания  $d_{xz}$ -орбиталей  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  с  $p_x$ -орбиталью кислорода образуются три трехцентровые МО: одна связывающая, одна несвязывающая и одна разрыхляющая. Четыре электрона (по одному от каждого  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  и два от кислорода) занимают две низшие по энергии молекулярные орбитали. Аналогичное взаимодействие происходит в системе орбиталей  $\text{Ru}d_{yz}-\text{O } p_y-\text{Ru}d_{yz}$ ; таким образом, все электроны оказываются спаренными.

**Рутениевый красный.** Характерной особенностью химии амминных комплексов рутения является образование веществ, интенсивно окрашенных в красный или коричневый цвет, которые обычно называют «рутениевые красные». Если обычный продажный «тетрахлорид» рутения (состоящий в основном из многоядерных комплексов  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ ) обрабатывать в течение нескольких суток аммиаком в присутствии воздуха, образуется раствор красного цвета. С другой стороны, если «тетрахлорид» восстановить кипящим этанолом, а полученный трихлорид растворить в соляной кислоте, обработать аммиа-

ком и выдержать на воздухе при  $90^\circ$ , периодически добавляя аммиак, то при этом также образуется красный раствор. Из таких растворов кристаллизуется диамагнитное вещество, которое и называют «рутениевый красный». Полагают, что в его состав входит трехъядерные ионы с кислородными мостиками (по-видимому, линейными) между атомами металла:  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ ; поскольку средняя степень окисления  $\text{Ru}$  равна  $3\frac{1}{3}$ , то атомы металла должны находиться в различных состояниях окисления. В кислом растворе такой ион можно окислить воздухом или ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  и превратить его в окрашенный в коричневый цвет ион точно такого же состава, но с зарядом  $7+$ ; нитрат и сульфат этого иона парамагнитны и имеют магнитный момент, равный  $1,1 \mu_B$ . Вполне вероятно, что в фиолетовых водных растворах  $\text{RuCl}_3$  содержатся аналогичные трехъядерные комплексы, например  $[\text{Ru}_3\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ , так как в таких растворах при действии аммиака образуется «рутениевый красный».

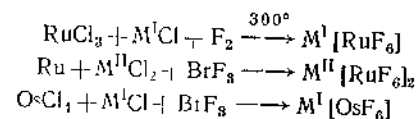
Все комплексы  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  и  $\text{Os}^{\text{IV}}$  построены в виде правильных или искаженных октаэдров и должны, таким образом, иметь конфигурацию  $t_{2g}^6$ . Как указывалось на стр. 335–336, для такой конфигурации весьма характерно усложнение магнитных свойств при больших значениях константы спин-орбитального взаимодействия, как в случае  $\text{Os}^{\text{IV}}$ . Усложнение в основном выражается в том, что эффективный магнитный момент сильно отличается от чистого спинового значения ( $2,84 \mu_B$ ); у комплексов  $\text{Os}^{\text{IV}}$  типичные значения  $\mu_{\text{эфф}}$  при комнатной температуре составляют  $1,2$ – $1,7 \mu_B$ . При понижении температуры величина  $\mu_{\text{эфф}}$  изменяется обратно пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры. У комплексов  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  при комнатной температуре магнитные моменты имеют практически нормальные значения ( $2,7$ – $2,9 \mu_B$ ), но при изменении температуры они также изменяются обратно пропорционально  $T^{1/2}$ .

Об электронных  $d-d$ -переходах в комплексах  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  и  $\text{Os}^{\text{IV}}$  практически ничего не известно, так как соответствующие им полосы в спектре поглощения полностью закрываются весьма интенсивными полосами переноса заряда.

#### 30.Е.4. Комплексы рутения(V) и осмия(V), $d^3$

Очевидно, для рутения и осмия данное состояние окисления очень невыгодно; за исключением фторидов, они не образуют в этом состоянии ни одного простого соединения; известно всего лишь несколько комплексов  $\text{Ru}^{\text{V}}$  и  $\text{Os}^{\text{V}}$ .

Гексафторо-комплексы можно получить при помощи различных реакций в неводных растворах, например



В случае некоторых гексафторидов рентгеноструктурным анализом установлено, что они содержат октаэдрический ион  $[\text{MF}_6]^-$ . Интересная особенность этих соединений в том, что их окраска зависит от метода получения. Так, методом высокотемпературного фторирования получают соль  $\text{KRuF}_6$  бледно-голубого цвета, а из раствора в трехфтористом броме можно получить точно такое же вещество, но бледно-розового или кремового цвета. Полагают, что окраска этих соединений обусловлена следами примесей.

Фторорутенаты(V) растворяются в воде с выделением кислорода; при этом они восстанавливаются до  $[\text{RuF}_6]^{2-}$ ; одновременно образуются следы  $\text{RuO}_4$ . Осмиевые соли растворяются в воде без восстановления, но при добавлении щелочи выделяется кислород и образуется анион  $[\text{OsF}_6]^{2-}$ .

Ионы  $[\text{MF}_6]^-$  имеют конфигурацию  $t_{2g}^6$  и содержат три неспаренных электрона. Магнитный момент таких соединений не зависит от температуры и составляет  $\sim 3,7 \mu_B$  для солей  $[\text{RuF}_6]^-$  и  $\sim 3,2 \mu_B$  для солей  $[\text{OsF}_6]^-$ . Отличие этих величин от чисто спинового значения ( $3,87 \mu_B$ ) можно в какой-то мере объяснить спин-орбитальным взаимодействием второго порядка; однако наблюдаемые отклонения, вероятно, нельзя объяснить при помощи лишь одного этого эффекта, поэтому здесь приходится также предположить наличие антиферромагнитного взаимодействия.

Из числа других соединений  $\text{Ru}^{\text{V}}$  и  $\text{Os}^{\text{V}}$  известен лишь комплекс  $[\text{Os}(\text{en}-\text{H})_2(\text{en})\text{I}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Он имеет магнитный момент, равный  $1,78 \mu_B$ , а координационное число Os, вероятно, равно 8. Однако, прежде чем окончательно приписать этому единственному соединению указанную выше формулу, необходимо провести дополнительное более подробное исследование.

### 30.Е.5. Кислородные соединения рутения(VI), (VII) и (VIII), а также осмия(VI) и (VIII)

В высших состояниях окисления рутений и осмий наиболее известны в виде четырехокисей и оксо-анионов, которые относятся к числу наиболее важных и интересных соединений Ru и Os. В табл. 30.Е.2 перечислены основные соединения и ионы этого типа.

Таблица 30.Е.2

Некоторые кислородсодержащие соединения и ионы Ru и Os

VIII	VII	VI
$\text{RuO}_4$	$\text{RuO}_4^-$	$\text{RuO}_4^{2-}$
$\text{OsO}_4$		$\text{RuO}_3\text{Cl}_4^{2-}$
$\text{OsO}_3\text{N}^-$		$[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{OsO}_4\text{X}_2^{2- a}$	$\text{OsOF}_5$	$[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{2- a}$
		$[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2]^{2- a}$

<sup>a</sup> X = Cl, CN, NO<sub>2</sub>, 1/2 OX и т.д.

**Четырехокиси  $\text{RuO}_4$  и  $\text{OsO}_4$ .** Оба окисла представляют собой летучие твердые кристаллические вещества (табл. 30.Д.2, стр. 415); они очень ядовиты и обладают характерным пронизывающим запахом, напоминающим озон. Особенно опасна  $\text{OsO}_4$ , в частности для глаз, так как она легко восстанавливается органическими веществами до черной окиси; из-за этой особенности  $\text{OsO}_4$  часто применяют в виде разбавленного водного раствора для приготовления биологических препаратов.

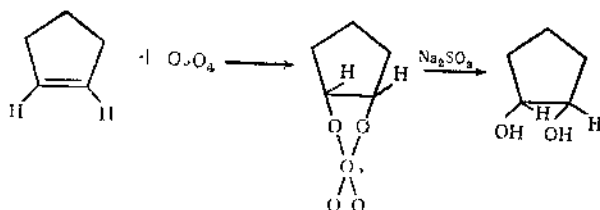
Четырехокиси рутения получают нагреванием кислого раствора, содержащего рутений, с сильными окислителями, такими, как  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$  или  $\text{Cl}_2$ ; четырехокись можно отогнать из кипящего раствора или удалить в токе инертного газа. Ее можно также получить перегонкой из раствора в концентрированной хлорной кислоте либо подкислением и окислением раствора рутената(VI).

Четырехокись осмия образуется при сжигании металлического осмия, при окислении растворов, содержащих осмий, азотной кислотой ( $\text{RuO}_4$  не образуется при действии только лишь азотной кислоты), пероксодисульфатом в серной кислоте или аналогичными окислителями.

Было показано, что оба соединения имеют тетраэдрическое строение. Они очень хорошо растворимы в  $\text{CCl}_4$ , поэтому четыреххлористым углеродом их можно экстрагировать из водного раствора.  $\text{RuO}_4$  хорошо растворяется в разбавленной серной кислоте с образованием золотисто-желтых растворов;  $\text{OsO}_4$  растворима лишь в незначительной степени. Четырехокиси — очень сильные окислители. При температуре выше  $\sim 180^\circ \text{RuO}_4$  взрывается; при этом образуются  $\text{RuO}_3$  и  $\text{O}_2$ ; медленное разложение наблюдается также при обычных температурах на свету.  $\text{OsO}_4$  более устойчива в обоих отношениях. Четырехокись иногда применяют в органической химии, так

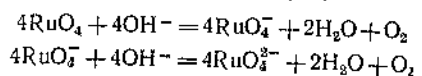


как она способна присоединяться по двойным связям в молекуле олефина с образованием *цис*-эфира, который при действии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  восстанавливается в *цис*-гликоль:

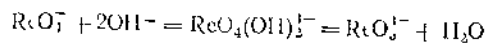


Для некоторых целей  $\text{OsO}_4$  применяют в качестве катализатора (в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{ClO}_2^-$ ).

$\text{RuO}_4$  и  $\text{OsO}_4$  растворяются в растворах щелочей, но при этом они ведут себя совершенно по-разному.  $\text{RuO}_4$  прежде всего восстанавливается гидроокисью до перрутената(VII), который в свою очередь восстанавливается до рутената(VI):



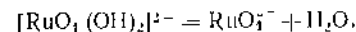
$\text{OsO}_4$  при растворении в щелочи образует рассмотренные ранее ионы  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ . Различие между Ru и Os, по-видимому, объясняется способностью оксо-аниона с 5d-орбиталями расширять свою координационную оболочку. Подобное явление характерно и для  $\text{ReO}_4^-$ , который в концентрированных щелочных растворах образует желтый *мемо*-перренат



Рутенаты. Между оксо-анионами Ru и Mn существует аналогия; для них обоих известны анионы  $\text{MO}_4^-$  и  $\text{MO}_4^{2-}$ .

При спекании Ru или его соединений со щелочью в присутствии окислителей образуется зеленый плав, содержащий *перрутенат*-ион  $\text{RuO}_4^-$ . При выщелачивании плава водой вследствие высокой концентрации щелочи обычно образуется оранжевый раствор, содержащий устойчивые ионы  $\text{RuO}_4^{2-}$ . Однако если  $\text{RuO}_4$  обрабатывать охлажденным льдом 1M раствором KOH, можно получить устойчивые в сухом виде черные кристаллы  $\text{KRuO}_4$ . Желтовато-зеленые растворы перрутената восстанавливаются ионами гидроксила, данные о кинетике этой реакции согласуются с предположением об образовании неустойчивого промежуточного продукта с координированной группой  $\text{OH}^-$ . В противоположность этому оксо-анионы металлов 3d-группы, по-видимому, не присоединяют ионов  $\text{OH}^-$ . Учитывая, что при восстановлении образуется также  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а анион  $\text{RuO}_4^-$  восстанавливается перекисью водорода до

$\text{RuO}_4^{2-}$  только частично, разумно предположить, что реакция восстановления перрутената проходит через стадию



Окрашенный в глубокий оранжевый цвет *рутенат* (VI)-ион  $\text{RuO}_4^{2-}$  умеренно устойчив в щелочном растворе. Этот анион парамагнитен и содержит два неспаренных электрона в отличие от аниона осмата(VI), который, как установлено, имеет тетраэдрическое строение. Можно отметить, что большинство соединений рутения низкой валентности в щелочном растворе под действием  $\text{KMnO}_4$  окисляются до аниона  $\text{RuO}_4^{2-}$ ; при взаимодействии с гипохлоритом образуется смесь из  $\text{RuO}_4^-$  и  $\text{RuO}_4^{2-}$ -ионов, а с  $\text{Br}_2$  — только  $\text{RuO}_4^-$ . Ион  $\text{RuO}_4^-$  удобно восстанавливать в  $\text{RuO}_4^{2-}$  при помощи иодид-ионов, но при избытке I<sup>-</sup> может происходить дальнейшее восстановление.

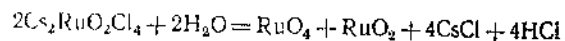
**Осматы.** Четырехокись осмия умеренно растворима в воде. Спектр поглощения такого раствора почти не отличается от спектра раствора  $\text{OsO}_4$  в токсине, что свидетельствует о сохранении тетраэдрической конфигурации в водном растворе. Однако в концентрированной щелочи с осматом координируются ионы  $\text{OH}^-$  и образуется раствор с глубокой фиолетовой окраской



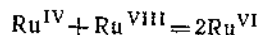
из которого можно выделить красную соль, например  $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ . Судя по ИК-спектрам, гидроксильные группы в таких «перосматах» или «осменатах» находятся в *транс*-положении одна относительно другой [20]. При восстановлении перосмата спиртом или другими восстановителями образуется анион осмата(VI), который имеет розовую окраску в водном растворе и синюю в метаноле. Солям осмата(VI), которые также образуются при щелочной окислительной плавке металла, часто приписывают формулу  $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , однако было показано, что и кристаллические соли, и растворы осматов(VI) содержат октаэдрический ион  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ . В отличие от соответствующего иона  $\text{RuO}_4^{2-}$  он диамагнитен. Диамагнетизм этого иона и его производных типа  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , а также иона  $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , содержащих *транс*-диоксо-группу, можно объяснить при помощи теории поля лигандов. Если ось z провести через два кислорода *транс*-диоксо-группы, а оси x и y через группы OH, то уровень  $e_g$  подвергается тетрагональному расщеплению на два синглета:  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ , тогда как уровень  $t_{2g}$  расщепляется на синглет  $d_{xy}$  и дублет  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Атомы кислорода образуют связи  $\text{Os}=\text{O}$  за счет  $\pi$ -перекрывания главным образом с  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталями металла, что приводит к дестабилизации этих орбиталей. В результате уровень  $d_{xy}$  оказывается выше уровня

$d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  и заполняется парой электронов; благодаря этому комплекс диамагнитен.

**Другие оксо-анионы.** При обработке  $RuO_4$  газообразными  $HCl$  и  $Cl_2$  образуются гигроскопичные кристаллы  $(H_2O)_2[RuO_2Cl_4]$ , из которых можно получить рубидиевую или цезиевую соль. В воде комплексный анион немедленно гидролизуеться



но есть сведения о том, что в растворе образуются и другие соединения  $Ru^{VI}$ . При восстановлении  $RuO_4$  в разбавленной  $H_2SO_4$  при помощи  $NaNO_2$ ,  $Na_2SO_3$  или  $FeSO_4$  получаются растворы зеленого цвета, содержащие  $Ru^{VI}$ . Истинная природа комплексов, содержащихся в этих растворах, неизвестна, вероятно, там присутствуют ионы  $[RuO_2(SO_4)_2]^{2-}$ . Такой ион с зеленой окраской образуется при смешивании свежеприготовленных темно-коричневых растворов  $Ru^{IV}$  с раствором  $RuO_4$  в разбавленной  $H_2SO_4$



Такие зеленые растворы разлагаются в течение нескольких часов с образованием  $Ru^{IV}$ ; подобно всем соединениям рутения в состоянии окисления VI, VII и VIII, избытком иодид-ионов они восстанавливаются до  $Ru^{III}$ .

Ион осмата  $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$  вступает в разнообразные реакции замещения с ионами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  и т. д., образуя оранжевые или красные кристаллические соли, которые иногда называют производными осмила. Такие соединения можно получать непосредственно из  $OsO_4$ , например, при взаимодействии  $OsO_4$  с водным раствором  $KCN$  образуется соль  $K_2[OsO_2(CN)_4]$ , устойчивая к действию соляной и серной кислот; другие оксо-анионы не очень устойчивы в водном растворе, хотя они значительно прочнее упомянутых ранее солей рутения.

Известны также производные [21] типа  $[OsO_2(OH)_2X_2]^{2-}$ . Взаимодействие  $OsO_4$  с фторидами щелочных металлов при низкой температуре приводит к образованию красных или коричневых солей аниона  $[OsO_4F_2]^{2-}$ , растворимых в воде, но неустойчивых в водном растворе.

**Нитридные комплексы осмия(VIII) и осмия(VI)** [22]. Анион осмиамовой кислоты (осмиамат)  $[OsO_3N]^-$  — первый пример комплексного иона, в котором атом азота соединен с атомом переходного металла краевой связью. Сейчас известны аналогичные комплексы и для других металлов:  $[MoO_3N]^{2-}$  и  $[ReO_3N]^{2-}$ .

При действии концентрированного водного раствора аммиака на раствор  $OsO_4$  в водной  $KOH$  желтовато-коричневая окраска, обус-

ловленная присутствием иона  $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ , изменяется на желтую, и из раствора можно выделить оранжево-желтые кристаллы соли  $K[OsO_3N]$ . Было показано, что ион  $[OsO_3N]^-$  построен в виде искаженного тетраэдра (симметрия  $C_{3v}$ ). В его ИК-спектре наблюдаются три основные полосы при 1023, 858 и 890  $cm^{-1}$ , первая смещается при изотопном замещении азота на  $^{15}N$ , что подтверждает отнесение этой полосы к валентному колебанию  $Os-N$ . Высокое значение частоты этого колебания позволяет предположить кратный характер такой связи, и формально ее можно представить как  $Os \equiv N$

Осмиамат-ион устойчив в щелочном растворе, но легко разлагается под действием  $HCl$  или  $HBr$ ; из образующихся при этом красных растворов можно выделить красные кристаллические соли, например  $K_2[Os^{VI}NCl_5]$ . Этот нитридохлоро-анион диамагнитен и, по-видимому, имеет два электрона на нижнем  $d$ -уровне (ср. с рассмотренными выше производными осмила). При дальнейшем восстановлении в кислом растворе хлоридом олова(II) можно получить соли аниона  $[Os^{III}NH_3Cl_5]^{2-}$ .

При действии *трет*-бутиламина на раствор  $OsO_4$  в петролейном эфире образуются желтые кристаллы соединения  $OsO_3NC(CH_3)_3$ , которое растворимо в органических растворителях; частота колебания  $Os-N$  в его ИК-спектре составляет 1184  $cm^{-1}$ . Аналогично реагируют с  $OsO_4$  и некоторые другие амины.

Взаимодействие  $OsO_4$  с жидким аммиаком приводит к образованию летучего моноаммина  $OsO_4 \cdot NH_3$ ; при его дегидрировании получают безводную желтую осмиамовую кислоту  $HOsO_3N$  и трехъядерный комплекс  $Os_3N_7O_9H_{21}$  [23].

**Продукты присоединения лигандов к  $RuO_4$  и  $OsO_4$ .** При взаимодействии обеих четырехокисей с различными донорными лигандами образуются черные гигроскопичные твердые вещества, например  $RuO_4PF_3$ ,  $(RuO_3)_2PF_3$  и  $RuO_4(NO)_2$ . Строение таких аддуктов неизвестно.

**Оксохлориды.** Осмий реагирует с кислородом и хлором при 400°, образуя коричневые игольчатые кристаллы, которым приписывают формулу  $OsOCl_4$ . Если к интенсивно зеленому раствору этого вещества в концентрированной соляной кислоте добавить  $CsCl$ , то образуется соль, которая, возможно, содержит анион  $OsOCl_6^{2-}$ . После перекристаллизации этой соли из 2 н.  $HCl$  (раствор оранжевого цвета) было выделено твердое вещество телесного цвета  $Cs_2OsO_2Cl_4$ .

Взаимодействие  $Os$  с  $Cl_2$  в присутствии воздуха при 650—700° приводит к образованию легко гидролизующегося вещества предположительного состава  $Cl_4OsOOCl_4$  [24]. Оксохлориды  $Ru_2OCl_4$ ,  $Ru_2OCl_5$  и  $Ru_2OCl_6$  были получены хлорированием высушенного продажного « $RuCl_3(aq)$ » [25].

## 30.Ж. РОДИЙ И ИРИДИЙ

Родий и иридий отличаются от предыдущих элементов тем, что они не образуют оксо-анионов и окислов в высших валентных состояниях. Для родия характерны валентные состояния I и III, а для иридия I, III и IV. В более высоком состоянии окисления, чем IV, известны лишь гексафтораты и соли аниона  $\text{IrF}_6^-$ .

Склонность к образованию катионных комплексов выражена у родия и иридия в значительно большей степени, чем у тяжелых элементов предыдущих групп: родий(III) образует большое

Таблица 30 Ж 1

Состояния окисления и стереохимия соединений родия и иридия

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Rh}^{-1}, \text{Ir}^{-1} (?)$	4	Тетраэдр (?)	$\text{Rh}(\text{CO})_4^-$
$\text{Rh}^0, \text{Ir}^0$	5 <sup>a</sup>	?	$[\text{Rh}(\text{NO})_2 \text{Cl}]_4 (?)$
$\text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}}, d^8$	?	?	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}, \text{Ir}(\text{NH}_3)_5$
	4 <sup>a, 6</sup>	Плоская	$[\text{Rh}(\text{CO})_2 \text{Cl}]_2, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{RhCl}(\text{AsPh}_3),$ $\text{IrClCO}(\text{PEt}_3)_2$
	5	Тригональная бипирамида	$\text{HRh}(\text{diphos})_2, \text{HIrCO}(\text{PPh}_3)_3,$ $(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{RhSnCl}_3$
$\text{Rh}^{\text{II}}, \text{Ir}^{\text{II}}, d^7$	?	?	$[\text{RhI}(\text{CNPh})_5]\text{I}^-$
	4	Квадрат	$\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4(\text{CN}))_2]^{2-}$
	5	?	$[\text{Rh}(\text{dipy})_2 \text{Cl}]^+$
	5	Типа ацетата $\text{Cu}^{\text{II}}$	$[\text{Rh}(\text{OCOR})_2]_2$
$\text{Rh}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}, d^6$	6	?	$[\text{Ph}_3\text{PRh}(\text{OCOCH}_3)_2]_2$
	5	Тригональная бипирамида	$\text{IrH}_3(\text{PR}_3)_2$
	6 <sup>a, 6</sup>	Октаэдр	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{RhCl}_6^{3-}, \text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3,$ $\text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_3, \text{IrCl}_6^{2-},$ $[\text{Rh}(\text{diars})_2 \text{Cl}_2]^+,$ $\text{RhF}_3, \text{IrF}_3$ (по типу $\text{ReO}_3$ )
$\text{Rh}^{\text{IV}}, \text{Ir}^{\text{IV}}, d^5$	6 <sup>b</sup>	Октаэдр	$\text{K}_2\text{RhF}_6, [\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}, \text{IrCl}_6^{2-}$ $\text{IrO}_2$ (типа рутила), $\text{CsIrF}_6$
$\text{Ir}^{\text{V}}, d^4$	6	Октаэдр	$\text{CsIrF}_6$
$\text{Rh}^{\text{VI}}, \text{Ir}^{\text{VI}}, d^3$	6	Октаэдр	$\text{RhF}_6, \text{IrF}_6$

<sup>a</sup> Наиболее распространенное состояние Rh.<sup>b</sup> Наиболее распространенное состояние Ir.

число аминных комплексов, благодаря чему он очень напоминает кобальт(III).

Для обоих элементов важно состояние окисления I; в этом состоянии они образуют квадратные комплексы, особенно с такими лигандами, как CO, третичные фосфины и олефины.

Не известно ни одного устойчивого комплекса двухвалентных Rh и Ir, аналогичного хорошо известным комплексам кобальта(II), таким, как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  или  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ , однако соединения  $\text{Rh}^{\text{II}}$  могут образовываться в качестве промежуточных продуктов в реакциях восстановления.

В табл. 30.Ж.1 указаны состояния окисления и стереохимия соединений родия и иридия.

30.Ж.1. Родий(IV) и иридий(IV),  $d^5$ , и иридий(V),  $d^4$ 

Для родия состояние окисления IV не имеет большого значения; известно всего лишь несколько комплексов  $\text{Rh}^{\text{IV}}$ , хотя, несомненно, их можно получить значительно больше. Щелочные соли  $\text{M}_2[\text{RhF}_6]$  получают действием  $\text{F}_2$  или  $\text{BrF}_3$  на стехиометрическую смесь  $\text{RhCl}_3$  и, например,  $\text{CsCl}$ . Это желтые твердые вещества, полностью гидролизующиеся в воде. Величина магнитного момента, составляющая  $\sim 1,8 \mu_B$ , соответствует конфигурации  $t_{2g}^5$ .

Темно-зеленая соль  $\text{Cs}_2\text{RhCl}_6$  выпадает в осадок при окислении  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  перцем(IV) в растворе, содержащем  $\text{CsCl}$ ; в сухом состоянии соль устойчива.

Окисление сульфатного раствора  $\text{Rh}^{\text{III}}$  висмутатом натрия или озоном приводит к образованию красного раствора неопределенного состава; полагают, что продукты окисления  $\text{Rh}^{\text{III}}$  гипобромитом представляют собой соединения родия в высших степенях окисления (V и VI) [1].

Для иридия типично состояние окисления IV; наиболее важные комплексы  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  — анионы  $\text{IrX}_6^{2-}$ , где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ . Известен также триоксалатный комплекс  $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{ox})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; кинетическая инертность позволяет разделить его оптические изомеры.

Соли  $\text{IrF}_6^{2-}$  получают только косвенными методами, так как  $\text{F}_2$  и другие энергичные фторирующие агенты легко окисляют иридий до пятивалентного состояния. При действии воды на  $\text{K}[\text{IrF}_6]$  образуется ион  $[\text{IrF}_6]^{2-}$ , по-видимому кинетически инертный по отношению к воде, кислотам и основаниям. Его соли получают также сухим способом.

Гексахлороиридаты(IV) можно получать хлорированием смеси порошкообразного иридия с хлоридом щелочного металла, а также в растворе при добавлении хлорида щелочного металла к суспензии гидратированной  $\text{IrO}_2$  в соляной кислоте. Натриевая соль

$\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  является обычным исходным веществом для синтеза комплексных соединений иридия.

Все соли аниона  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  представляют собой темно-красные твердые вещества; их коричнево-красные растворы при разбавлении бледнеют и становятся желтыми. Растворимость солей, как правило, понижается при увеличении размера катиона:  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  исключительно хорошо растворима в воде, тогда как цезиевая соль и соли крупных органических или комплексных катионов (например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) обладают очень низкой растворимостью и их легко можно выделить из раствора. По-видимому, ион  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  кинетически довольно инертен: растворы его солей гидролизуются медленно, а в разбавленной соляной кислоте он совершенно устойчив.

При действии  $\text{Cl}_2$  или царской водки на  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  образуется гидратированная форма  $\text{IrCl}_4$ , которая при нагревании теряет воду и хлор; поэтому  $\text{IrCl}_4$  нельзя получить в чистом виде. Описаны также катион  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]^+$  и нейтральный комплекс  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  [2].

Гексабромoirидаты(IV) выделяют из растворов гидратированной окиси иридия(IV) в бромистоводородной кислоте. Эти соли представляют собой кристаллы с глубокой синевато-черной окраской или темно-синие порошкообразные вещества, а растворы имеют ярко-синий цвет. Растворимость таких солей, как и в случае гексахлоридов, зависит от размера катиона. Ион  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  также кинетически инертен, но отличается от фторидного и хлоридного аналогов тем, что в растворе не только медленно гидролизует, но и разлагается с образованием свободного галогена. По-видимому, совершенно устойчивыми являются его растворы в разбавленной бромистоводородной кислоте, к которым добавлено небольшое количество брома.

Октаэдрические комплексы  $\text{Ir}^{IV}$  имеют конфигурацию  $t_{2g}^6$  с одним неспаренным электроном. Измерения магнитной восприимчивости показали, что чистые гексахлорoirидаты(IV) имеют эффективный магнитный момент, равный 1,6—1,7 мв. Теория предсказывает, что у изолированного иона  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  магнитный момент должен составлять 1,7—1,8 мв. В результате исследования магнитной восприимчивости солей  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ , разбавленных в различной степени изоморфными диамагнитными солями  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , было установлено, что между ионами  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  существует антиферромагнитное взаимодействие по механизму сверхобмена с участием ионов хлора, вследствие чего экспериментальные значения магнитного момента занижены по сравнению с ожидаемыми теоретически. Аналогичные магнитные свойства имеет  $\text{Cs}_2\text{RhCl}_6$  [2a].

Изучены спектры ионов  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ . Окраска этих ионов обусловлена наличием в видимой области полосы переноса за-

ряда средней интенсивности (молярный коэффициент поглощения  $\sim 2500$ ). Слабые полосы  $d-d$ -переходов в спектре не заметны; не исключено, что перекрывание орбиталей в этих комплексах настолько велико, что различие между обоими типами переходов почти полностью исчезает.

Пятивалентные родий и иридий известны только в виде фторидных комплексов типа  $\text{M}^V[\text{MF}_6]$  и  $\text{M}^V[\text{IrF}_6]_2$ . Иридиевые комплексы получают при действии трехфтористого брома на стехиометрические смеси  $\text{IrBr}_3$  и  $\text{M}^IV\text{Cl}$  или  $\text{M}^IV\text{Cl}_2$ . Эти соли имеют розовую окраску и парамагнитны; при растворении в воде они восстанавливаются до солей  $[\text{IrF}_6]^{2-}$  с одновременным выделением кислорода. Ион  $[\text{IrF}_6]^{2-}$  построен в виде слегка искаженного октаэдра и, таким образом, должен иметь электронную конфигурацию  $t_{2g}^5$ . Магнитный момент солей  $[\text{IrF}_6]^{2-}$  равен  $\sim 1,25$  мв при комнатной температуре и изменяется с температурой. Несмотря на присутствие двух неспаренных электронов изолированный ион  $[\text{IrF}_6]^{2-}$  вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия (см. стр. 335) при комнатной температуре должен иметь момент порядка (1,2 мв), а также должен проявлять заметную зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$  от температуры; кроме того, в кристаллической решетке между ионами  $[\text{IrF}_6]^{2-}$  может возникать антиферромагнитное взаимодействие.  $\text{CsRhF}_6$  образуется при взаимодействии  $\text{CsF}$  с  $\text{RhF}_5$  в растворе  $\text{IF}_5$ ; эта красно-коричневая соль изоморфна  $\text{CsPtF}_6$  [3].

### 30.Ж.2. Родий(III) и иридий(III), $d^6$

В этом состоянии окисления оба элемента образуют большое число катионных, анионных и нейтральных октаэдрических комплексов; более широко исследованы соединения родия. В отличие от комплексов  $\text{Co}^{III}$  при восстановлении  $\text{Rh}^{III}$  и  $\text{Ir}^{III}$ , за исключением нескольких особых случаев, комплексы двухвалентных металлов не образуются. В зависимости от условий и природы лигандов восстановление может идти до металла (обычно в присутствии таких лигандов, как галогены, вода или амины), гидридов  $\text{M}^{III}$  или до соединений  $\text{M}^I$  (в случае  $\pi$ -связанных лигандов).

Подобно  $\text{Co}^{III}$ , трехвалентные родий и иридий образуют комплексные анионы с  $\text{CN}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ , но в отличие от кобальта они легко образуют октаэдрические комплексы с галогенид-ионами, например  $[\text{RhCl}_6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  и  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ , а также с кислородсодержащими лигандами, такими, как оксалат или ЭДТК.

Катионные и нейтральные комплексы всех трех элементов, как правило, кинетически инертны, а анионные комплексы  $\text{Rh}^{III}$  обычно очень лабильны; в противоположность этому анионные

комплексы  $\text{Ir}^{\text{III}}$  инертны; поэтому синтезировать такие соединения значительно труднее, чем соответствующие комплексы родия.

Магнитные свойства и спектры комплексов  $\text{Rh}^{\text{III}}$  сравнительно просты. Все без исключения соединения родия (III) диамагнитны. Диамагнитен даже ион  $[\text{RhF}_6]^{3-}$ , кобальтовый аналог которого является единственным примером высокоспинового комплекса среди октаэдрических соединений  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$  и  $\text{Ir}^{\text{III}}$ . Отсутствие высокоспиновых комплексов  $\text{Rh}^{\text{III}}$  и  $\text{Ir}^{\text{III}}$  объясняется несколькими факторами: общими тенденциями октаэдрической системы  $d^6$  принимать низкоспиновую конфигурацию ( $t_{2g}$  см. стр. 58), сравнительно

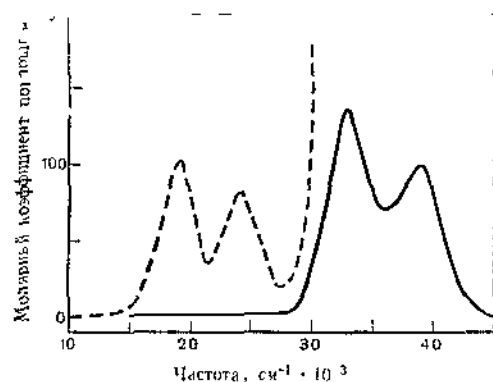
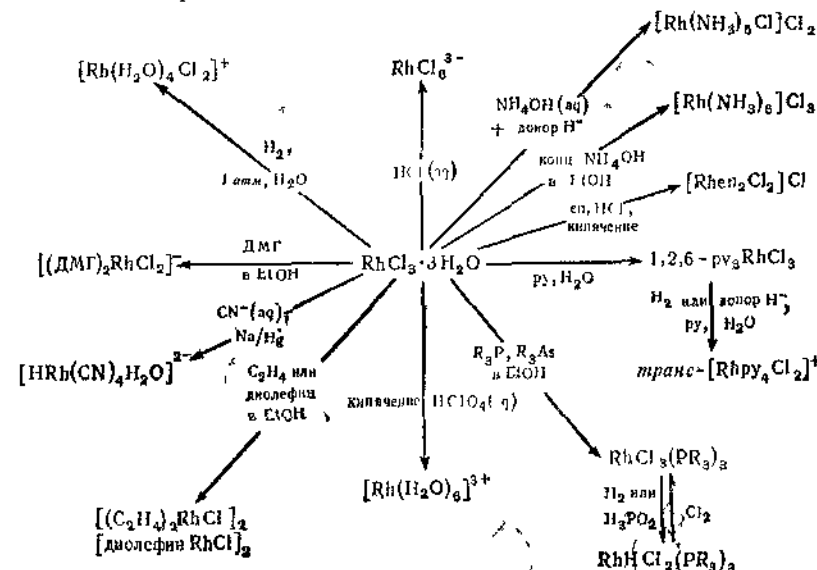


Рис. 30.Ж.1. Спектры ионов  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (---) и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (—) в видимой области.

высокой силой поля лигандов, которые обычно образуют комплексы с трехзарядными ионами металлов второго и третьего ряда переходных элементов, а также повышенной склонностью  $4d^n$  и  $5d^n$ -конфигураций к спариванию электронов по сравнению с конфигурацией  $3d^n$ .

Спектры комплексов  $\text{Rh}^{\text{III}}$  в видимой области можно интерпретировать точно так же, как и спектры комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Как видно из рис. 30.Ж.1, на котором приведены спектры ионов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , здесь имеется две полосы вблизи фиолетового края спектра, которые вместе с дополнительным поглощением, связанным с переносом заряда, обуславливают характерную оранжевую, красную, желтую или коричневую окраску соединений родия(III) [4]. Указанные полосы относятся к переходам из основного состояния  $^1A_{1g}$  в высшие состояния  $^1T_{1g}$  и  $^1T_{2g}$ , как видно из диаграмм энергетических уровней для  $\text{Fe}^{\text{II}}$  и  $\text{Co}^{\text{III}}$  (стр. 107). Спектры комплексов  $\text{Ir}^{\text{III}}$  объясняются точно таким же образом [4].

**Гексакво-ион родия.** В отличие от кобальта родий образует хорошо известный желтый гексакво-ион  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Его можно получить, растворяя на холоду  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{aq})$  в минеральной кислоте, а в виде перхлората — многократным упариванием раствора  $\text{RhCl}_3(\text{aq})$  в  $\text{HClO}_4$ . Исследование обмена с  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  показало, что в этом ионе содержится  $5,9 \pm 0,4$  молекул воды [5]. Акво-ион родия



**Система  $Rh^{III}-Cl$ .** Комплексы, которые образуются при нагревании  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$  в разбавленной соляной кислоте, были изучены при помощи ионного обмена; они представляют собой желтые катионы  $[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$  и  $[RhCl_2(H_2O)_4]^+$ . Для них определены константы образования и сняты спектры [6]. Увеличение концентрации соляной кислоты сопровождается образованием *цис*- и *транс*-изомеров красного нейтрального комплекса  $[RhCl_3(H_2O)_3]$ , красных анионов  $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$  и  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$  и, наконец, ярко-розового аниона  $[RhCl_6]^{3-}$ .

К числу наиболее важных соединений  $Rh^{III}$  относится темно-красный гигроскопичный кристаллический трихлорид  $RhCl_3 \cdot nH_2O$  (обычно  $n=3$  или 4), его используют в качестве исходного вещества для синтеза комплексов родия (см. рис. 30.Ж.2 и 30.Ж.3). Его получают, растворяя гидрат  $Rh_2O_3$  в соляной кислоте и упаривая горячий раствор. Трихлорид очень хорошо растворяется в воде и в спиртах, образуя красно-коричневые растворы. Точный состав и строение гидрата  $RhCl_3$  и его растворов неизвестны. Свежеприготовленные растворы не дают осадка с ионом  $Ag^{+}$  и, вероятно, содержат один или несколько нейтральных, возможно, многоядерных хлоро-комплексов. При кипячении в водном растворе образуется ион  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ , а при нагревании с избытком  $HCl$  — анион  $[RhCl_6]^{3-}$ . Гексахлорородаты получают обычно нагреванием металлического  $Rh$  в смеси с хлоридом щелочного металла и небольшим количеством угля в атмосфере хлора с последующим выщелачиванием плава водой и дальнейшей кристаллизацией.

Трихлорид родия применяют в качестве катализатора многих органических реакции, хотя природа его каталитического действия часто неясна. При помощи водного раствора  $RhCl_3$  удается осуществить эмульсионную полимеризацию бутадиена в полностью *транс*-полибутадиен [7]. В растворе этанола  $RhCl_3$  катализирует также изомеризацию различных олефинов (стр. 198). Под действием олефинов и других  $\pi$ -связывающих лигандов трехвалентный родий может восстанавливаться; этот вопрос будет рассмотрен в дальнейшем.

Менее изучены другие галогенидные, особенно бромидные комплексы родия(III), такие, как  $M^1RhX_4$ ,  $M^2RhX_5$ ,  $M^3RhX_6$ ,  $M^1Rh_2X_6$ ; несомненно, эти соединения являются полимерами с галогенными мостиками и, возможно, со связью металл — металл. Соли аниона  $[RhF_6]^{3-}$  заметно отличаются от комплексов других галогенов и легко гидролизуются водой. Их можно получить спеканием  $K_3[Rh(NO_2)_6]$  с  $KHF_2$ .

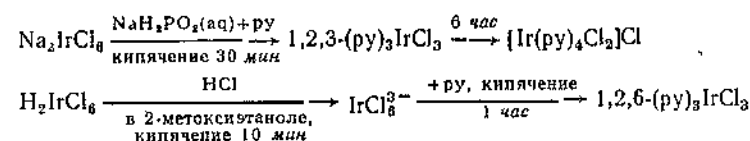
При растворении  $Ir_2O_3(aq)$  в галоидоводородных кислотах получают темно-зеленые гидратированные галогениды  $Ir^{III}$ . Очень подробно изучены некоторые комплексы, образующиеся при гидро-

лизе  $[IrCl_6]^{3-}$ , например  $[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$ ,  $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$ ,  $[Ir(H_2O)_3Cl_3]$  [2].

**Катионные комплексы.** Как  $Rh$ , так и  $Ir$  образуют аммино-комплексы, аналогичные амминам кобальта.  $[ML_6]^{3+}$ ,  $[ML_5X]^{2+}$ ,  $[ML_4X_2]^+$ ; типичным примером может служить  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ . Такие соли можно получать разными способами, но обычно для этого действуют соответствующим лигандом на водный раствор  $RhCl_3(aq)$  [8].

Образование комплексных ионов из  $RhCl_3(aq)$ ,  $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$  или  $[RhCl_6]^{3-}$  часто ускоряется в присутствии восстановителей, способных образовывать гидридные ионы; подобным действием могут обладать и сами лиганды, например этилендиамин. Влияние этанола было обнаружено Делепеном задолго до того, как была выяснена природа каталитического действия спирта [9—11]. Сейчас ясно, что многие комплексы родия удалось синтезировать только потому, что в качестве растворителя при этом использовали этанол. Для примера можно привести реакцию пиридина с  $RhCl_3(aq)$ , которая в обычных условиях приводит в основном к образованию  $Rh(py)_3Cl_3$  [86], а при реакции с водным раствором  $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$  образуется  $[Rh(py)_2Cl_4]^-$  [9]. В присутствии спирта, гидразина,  $BH_4^-$  или других восстановителей — даже молекулярного водорода при 25° и давлении менее 1 атм [12] — быстро образуется *транс*- $[Rh(py)_2Cl_2]^+$ .

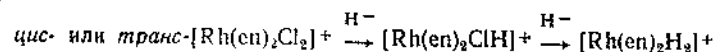
Аналогичное каталитическое действие восстановителей наблюдается при образовании комплексов  $Ir^{III}$ , но в случае иридия реакция протекает значительно медленнее, чем в системах с участием родия. Так, 1,2,3- $[(py)_3IrCl_3]$  и *транс*- $[Ir(py)_4Cl_2]Cl$  обычно получают из  $Na_2Ir^{IV}Cl_6$  в бомбе. В присутствии восстановителей эти же реакции протекают очень быстро [13]



Указанные реакции могут протекать либо через промежуточное образование соединений  $Rh^I$  [9], либо через гидриды [10—12]; механизм этих каталитических превращений окончательно не установлен. Однако второе предположение представляется более разумным, так как известно, что связь  $Rh-H$  образуется очень легко. Методом ЯМР в растворе  $Rh(py)_3Cl_3$ , находящемся под давлением водорода, обнаружено наличие связи  $Rh-H$  [13].

Выделены катионные гидридные комплексы  $Rh^{III}$  с аминами; известны также аналогичные комплексы  $Ir^{III}$ , но они менее изучены. При действии такого источника нуклеофильного гидрид-

иона, как  $\text{BH}_4^-$  в водном растворе могут происходить следующие превращения:

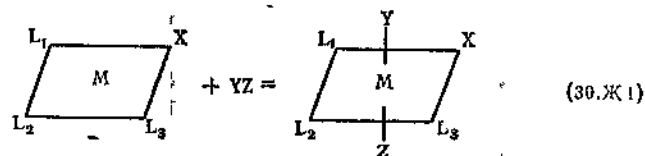


за которыми можно проследить при помощи электронных спектров или спектров ЯМР [14]. Гидриды довольно устойчивы в щелочных растворах, но при подкислении или при нагревании они разлагаются с образованием некоторого количества металла и комплексов  $\text{Rh}^{\text{III}}$ .

**Нейтральные комплексы** При взаимодействии ацетилацетона с гидратом  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  образуется трисацетилацетонат, который удалось разделить на *d*- и *l*-изомеры. Ацетилацетон, координированный в этом комплексе, вступает в различные реакции электрофильного замещения, такие, как хлорирование [15]. При помощи спектров ЯМР были изучены стереохимия и процесс рацемизации *цис*- и *транс*-изомеров асимметричного трифторацетилацетоната; это соединение исключительно устойчиво по отношению к изомеризации [16].

Помимо указанного выше нейтрального комплекса  $\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3$ , трихлорид родия образует с различными фосфинами и арсинами комплексы типа  $\text{RhCl}_3\text{L}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{L}_4$ ,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_8\text{L}_6$ ; комплексы второго типа содержат по два галогенных мостика, а в комплексах третьего типа — три галогенных мостика [17—19]. Подобные комплексы известны и для иридия, например  $\text{IrCl}_3(\text{OSMe}_2)_3$ . С некоторыми фосфинами и арсинами оба металла образуют гидридные комплексы, такие, как  $\text{MHC}_2\text{L}_3$ ,  $\text{MH}_2\text{ClL}_3$  и  $\text{MH}_3\text{L}_3$  [20], в некоторых случаях их можно синтезировать из соответствующих квадратных комплексов одновалентного металла  $\text{M}^{\text{I}}$ . Родиевые соединения менее устойчивы и значительно хуже изучены, чем соединения иридия. Можно также получить карбонильные комплексы [17, 20] типа  $\text{IrX}_3(\text{CO})\text{L}_2$ , например при действии  $\text{CO}$  на  $\text{IrX}_3\text{L}_3$ .

Октаэдрические комплексы  $\text{Rh}^{\text{III}}$  и  $\text{Ir}^{\text{III}}$  с  $\text{CO}$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  и с другими лигандами образуются также при окислении соответствующих квадратных комплексов  $\text{M}^{\text{I}}$  по реакции, которая носит общий характер



Некоторые примеры подобных реакций обсуждаются в дальнейшем.

Наконец, стоит отметить, что комплексы родия типа  $\text{Rh}(\text{R}_3\text{P})_3\text{Cl}_3$  можно применять в качестве катализаторов гомоген-

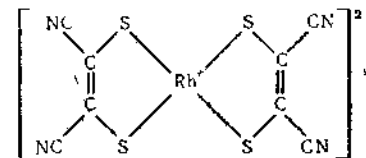
ного гидрирования олефинов и ацетиленов (см. стр. 197), тогда как соединение  $\text{IrCl}_3(\text{OSMe}_2)_3$  катализирует перенос водорода от молекулы спирта к кетону (ср. с реакцией Меервейна — Пондорфа [21]).

### 30.Ж.3. Родий(II) и иридий(II), $d^7$

Известно очень немного подобных соединений; и их удается получить лишь в особых случаях. Было установлено, что ранние сообщения о синтезе комплексов родия(II) с различными аминами оказались неверными; в действительности описанные вещества являются либо гидридами, либо другими соединениями  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , которые можно получить при восстановительном катализе [10, 11] (см. стр. 449, 452).

Взаимодействие  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{aq})$  с уксусной кислотой или другими алифатическими карбоновыми кислотами приводит к образованию соединений, окрашенных в глубокий зеленый цвет, состава  $[\text{Rh}(\text{OCOR})_2]_2$ , которые, как показано советскими исследователями, имеют структуру ацетата хрома(II) (стр. 231). Эти соединения легко присоединяют в концевые положения молекулы воды, спиртов или других доноров с образованием комплексов типа  $[\text{Ph}_3\text{PRh}(\text{OCOR})_2]_2$ . Аддукты с лигандами  $\pi$ -типа оранжевого или красного цвета, а с лигандами, в которых донором является атом кислорода, имеют зеленую или синюю окраску. При помощи обменных реакций можно получить другие карбоксилаты, например трифторацетат. Все эти соединения [22] диамагнитны, поэтому в них, как и в других аналогичных мостиковых карбоксилатах, существует взаимодействие металл — металл. Неясно лишь, следует ли рассматривать это как образование прочных химических связей между атомами металла или же как антиферромагнитное спаривание спинов электронов.

При взаимодействии ацетата родия с малеонитрилдитиолом и нитрия и гидроокисью аммония в метаноле образуется красный раствор и зеленая соль, содержащая анион [23] (см. 30.Ж 1).



30 Ж 1

Этот лиганд является единственным квадратным парамагнитным комплексом  $\text{Rh}^{\text{II}}$ ; однако особенности лиганда (см. стр. 157) не





мов родия пересекаются по линии Cl—Cl под небольшим углом. Такая структура была подтверждена рентгеноструктурными данными для карбонилхлорида в твердом состоянии (см. рис. 30.Ж.4). Причина отклонения угла между координационными плоскостями от 180° неясна; возможно, что между электронами на орбиталях родия, перпендикулярных плоскостям координации, существует непосредственное взаимодействие.

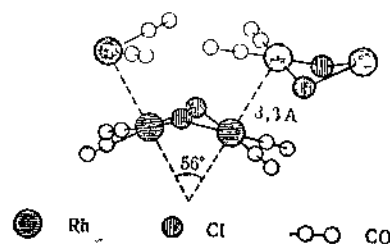
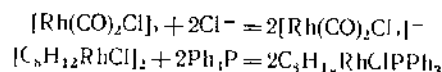


Рис. 30.Ж.4 Структура кристаллов  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ .

Карбонилхлорид и аналогичные ему мостиковые соединения расщепляются при реакции с донорными лигандами, а в некоторых случаях также и под действием ионов  $\text{Cl}^-$ , например

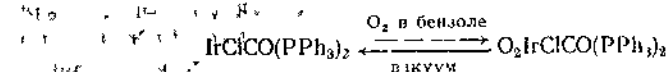


В присутствии третичных фосфинов гидрат  $\text{RhCl}_3$  можно также восстановить альдегидами, горячим диэтиленгликолем или окисью углерода в спиртовом растворе; при этом образуются комплексы типа  $\text{Rh}(\text{R}_3\text{P})_2\text{COCl}$ , аналогично ведут себя галогениды  $\text{Ir}^{\text{III}}$  и  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  [26]. Несмотря на термодинамическую устойчивость комплекса  $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{COCl}$ , карбонильная группа в нем подвергается быстрому обмену [27]. Это соединение является очень эффективным катализатором гидроформилирования олефинов и ацетиленов (стр. 197).

Для нейтральных квадратных комплексов  $\text{Rh}^{\text{I}}$  и  $\text{Ir}^{\text{I}}$  характерна общая реакция присоединения молекул типа  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  или  $\text{H}_2$  с образованием октаэдрических комплексов [26] (уравнение 30.Ж.1), стр. 453]. В некоторых случаях эта реакция не идет: так,  $\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  не присоединяет молекулы  $\text{H}_2$ , а аддукты родиевых комплексов часто неустойчивы. Лучшее всего охарактеризованы образующиеся таким образом комплексы иридия(III).

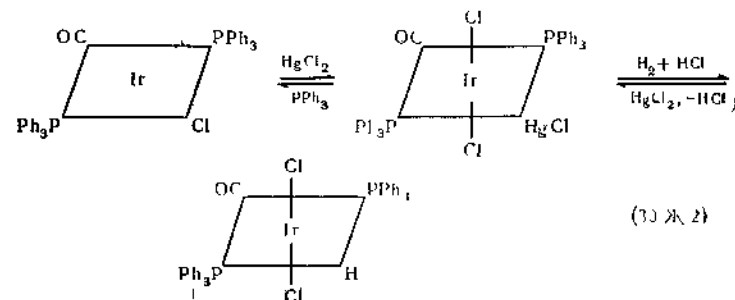
К числу наиболее интересных реакций подобных соединений относится обратимое присоединение молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$  с образова-

нием кристаллических комплексов [28], например



Рентгеноструктурное исследование [29] комплекса с кислородом показало, что группы  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}$  распределены произвольно, откуда следует, что молекула  $\text{O}_2$  может присоединиться с любой стороны плоскости, а атомы кислорода занимают в октаэдре *цис*-положения. Расстояние  $\text{O—O}$  равно 1,30 Å, что характерно для группировки  $\text{O}_2^-$  (1,28 Å), а не  $\text{O}_2^{2-}$  (1,49 Å), в то же время расстояния  $\text{Ir—O}$  имеют такую же величину, как и для симметричной связи.

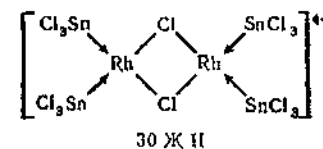
Другим необычным примером может служить образование связей  $\text{Ir—Hg}$  [30] при реакции присоединения, например по уравнению (30.Ж.2).



(30.Ж.2)

Соответствующий комплекс  $\text{Rh}^{\text{I}}$  не окисляется сулемой, но связь  $\text{Rh—Hg}$  может образоваться при действии  $\text{HgCl}_2$  на соединения со связью  $\text{Rh—H}$  [30].

При взаимодействии хлорида  $\text{Rh}^{\text{III}}$  с  $\text{SnCl}_2$  в водном или этанольном растворе образуется комплекс с глубокой красной окраской, при добавлении  $\text{Me}_4\text{NCl}$  его можно выделить в виде кристаллической соли. Было показано, что в состав этой соли входит ион 30.Ж.11, в котором  $\text{SnCl}_2^-$  играет роль донорного лиганда [31].

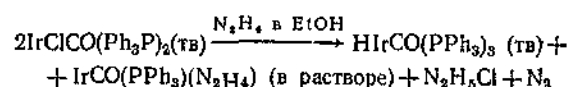


30.Ж.11

Полагают, что в этанольном растворе содержится аналогичный комплекс с координированными группами  $\text{SnCl}_2(\text{EtOH})$ . Добавлением к раствору хелатных диолефинов или введением  $\text{CO}$  в принципе можно получить комплексы с этими лигандами.

При восстановлении растворов  $\text{RhCl}_3$  в этаноле избытком трифенилфосфина образуются красные кристаллы соединения  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ . Было обнаружено, что этот комплекс является очень эффективным катализатором гомогенного гидрирования олефинов и ацетиленов при  $25^\circ$  и давлении 1 атм (см. стр. 197).

**Пятикоординационные комплексы.** Для обоих металлов известно несколько таких соединений. Взаимодействие  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  с  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  приводит к образованию желтой соли  $[\text{Rh}(\text{diphos})_2]^+\text{Cl}^-$ ; при действии на нее  $\text{LiAlH}_4$  образуется неустойчивый на воздухе оранжевый гидрид  $[\text{Rh}(\text{diphos})_2]$ , которому на основании величины дипольного момента (4,35 D) приписывают структуру искаженной тригональной бипирамиды типа  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Другие пятикоординационные гидридные соединения состава  $\text{HMCO}(\text{PPh}_3)_3$  можно получить, используя довольно необычную реакцию [33] — взаимодействие плоского квадратного комплекса с гидразином в этаноле



Рентгеноструктурное исследование  $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$  показало, что это соединение построено в виде искаженной тригональной бипирамиды [34a]. Такое же строение имеют, по-видимому,  $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$  и  $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$  [345].

Из негидридных комплексов известны лишь соединения, в которых  $\text{SnCl}_2$  связано с Rh или Ir и олефином или фосфином, например  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{IrSnCl}_2$  или  $(\text{C}_7\text{H}_9)_2\text{RhSnCl}_2$  [31].

Рентгеноструктурным анализом было показано, что первый из этих комплексов является пятикоординационным [35].

### 30.Ж.5. Иридий(0)

Нульвалентный иридий входит в состав карбониллов (стр. 122) и, очевидно, также желтых диамагнитных соединений примерного состава  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5$ . Эти соединения получают восстановлением калием растворов  $[(\text{NH}_3)_5\text{IrBr}]\text{Br}_2$  в жидком аммиаке.

## 30.И. ПАЛЛАДИЙ И ПЛАТИНА

Химические свойства палладия и платины в состоянии окисления II имеют много общего. Кроме того, некоторые соединения этих элементов напоминают соединения никеля(II); так, например, известны изоморфные соли ионов  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ).

Существование комплексов  $\text{Ni}^{III}$  считается доказанным, но о  $\text{Pd}^{III}$  и  $\text{Pt}^{III}$  этого нельзя сказать с уверенностью (см., однако, стр. 154). В настоящее время установлено, что те комплексы, в которых в соответствии с их стехиометрией предполагалось наличие ионов  $\text{M}^{III}$ , в действительности содержат  $\text{M}^{II}$  и  $\text{M}^{IV}$ .

Как Pd, так и Pt довольно легко образуют состояние окисления IV; известно много соединений  $\text{Pd}(\text{IV})$  и  $\text{Pt}(\text{IV})$ , и некоторые из них весьма интересные.

Основными различиями между рассматриваемыми элементами и никелем являются следующие: а) отсутствие бинарных карбониллов; б) квадратные комплексы  $\text{Pd}^{II}$  обладают средней реакционной способностью, а комплексы  $\text{Pt}^{II}$  очень инертны, в то время как квадратные комплексы  $\text{Ni}^{II}$  кинетически лабильны, и в) типич-

Таблица 30.И.1

Состояния окисления и стереохимия соединений палладия и платины

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Pd}^0, \text{Pt}^0$	2	?	$[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ , $\text{Pt}(\text{en})_2$ , $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2$
$\text{Pd}^{II}, \text{Pt}^{II}, d^8$	4 <sup>a,5</sup>	Тетраэдр Плоская	$\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ , $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ , $[\text{PdCl}_2]_n$ , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , $\text{PdO}$ , $\text{PtO}$ , $\text{PtCl}_2^{2-}$ , $\text{HPtBr}(\text{PEt}_3)_3$ , $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $\text{PtS}$ , $[\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}]_2$ , $\text{PdS}$ , $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , $[\text{Pd}(\text{diars})_2\text{Cl}]^+$ , $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$
	5	Тригональная бипирамида	
	6	Октаэдр	$\text{PdF}_2$ (типа рутила), $[\text{Pt}(\text{NOCl}_3)_5]^{3-}$ , $\text{Pd}(\text{diars})_2\text{I}_2$ , $\text{Pd}(\text{DMG})_2^b$
$\text{Pd}^{IV}, \text{Pt}^{IV}, d^6$	6 <sup>c</sup>	Октаэдр	$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ , $\text{PdCl}_6^{2-}$ , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ , $[\text{Me}_3\text{PtCl}_4]$
$\text{Pt}^V, d^5$	?	?	$\text{PtF}_5$
	6	Октаэдр	$\text{PtF}_6^-$
$\text{Pt}^{VI}, d^4$	?	?	$\text{PtOF}_4$ , $\text{PtO}_8$
	6	Октаэдр	$\text{PtF}_6$

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния Pd.

<sup>b</sup> Наиболее распространенные состояния Pt.

<sup>c</sup> Содержит расположенные в одной плоскости атомы N и слабые связи Pd—Pd, достраивающие искаженный октаэдр

ной координацией для  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  является квадрат, а координационные числа 5 и 6 встречаются довольно редко.  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , напротив, как правило, имеет координационное число 6. Факторы, облегчающие образование квадратных комплексов для иона  $d^8$ , особенно если речь идет об ионе тяжелого элемента, обсуждались выше (стр. 105). Однако в ряде случаев имеются доказательства в пользу аксиальных взаимодействий по 5-й и 6-й координатам (см. дальше).

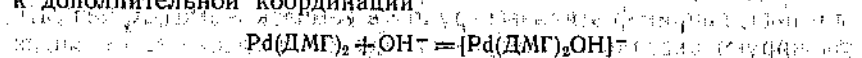
Среди переходных металлов палладий и платина, вероятно, обладают наибольшей способностью образовывать соединения с углеродом;  $\text{Pd}^{\text{II}}$  легко образует алкильные комплексы, а  $\text{Pt}^{\text{II}}$  — комплексы с олефинами. Особой прочностью отличаются  $\sigma$ -связи углерода в комплексах  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и в меньшей степени  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

Состояния окисления и стереохимия соединений платины и палладия приведены в табл. 30.И.1.

### 30.И.1. Комплексы палладия(II) и платины(II), $d^8$

**Общие замечания.** Типичной конфигурацией для комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  является квадрат. Однако имеются данные о том, что могут образовываться более слабые связи, дополняющие конфигурацию до октаэдра. В растворе эти положения могут быть заняты молекулами растворителя [1]. В каталитических реакциях указанных комплексов металлов или в реакциях обмена лигандами первоначальной атаке, по-видимому, подвергаются именно эти аксиальные положения.

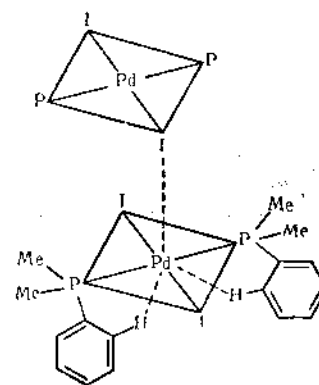
Имеются также доказательства аксиальных взаимодействий между отдельными элементами квадратной структуры в кристаллических соединениях, как в комплексе с диметилглиоксимом  $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ . Подобно аналогичному комплексу  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , он построен из цепей, образованных атомами металла, причем расстояния между цепями указывают на существование связей, направленных перпендикулярно к плоскостям. В отличие от  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  комплекс палладия растворяется в основаниях [2], проявляя тем самым способность палладия к дополнительной координации.



Комплекс платины  $\text{Pt}(\text{DMG})_2$  имеет совершенно иное строение, для которого характерно слабое внутримолекулярное взаимодействие между каждым атомом платины и атомами кислорода соседних молекул  $\text{Pt}(\text{DMG})_2$ .

В настоящее время получены новые данные, подтверждающие предположение, что некоторые атомы лигандов, связанных с металлом, могут взаимодействовать с аксиальными положениями. Примером служит кристаллический комплекс *trans*- $\text{PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$

(структура 30.И.1), в котором  $\alpha$ -водород одной из фенильных групп в молекуле координированного фосфина занимает



30 И 1

одно аксиальное положение, а *trans*-аксиальное положение занимает атом иода соседней молекулы [3]. В результате образуется искаженный квазисемиквадратный комплекс.

Доказательством взаимодействия атомов лигандов с несвязываемыми электронами служат аномальные частоты валентных и деформационных колебаний группы N—H в комплексах типа  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; для объяснения этой аномалии исследователи постулировали [4а] взаимодействие типа водородной связи между атомами Н и заполненными  $d_{xy}$ - или  $d_{xz}$ -орбиталями металла; в комплексах палладия подобный эффект отсутствует, вероятно, в связи с тем, что  $4d$ -орбитали занимают меньше места в пространстве. Взаимодействие такого рода отмечалось и в комплексах различных переходных металлов с циклопентадиеном и циклогексадиенилом (см. стр. 173).

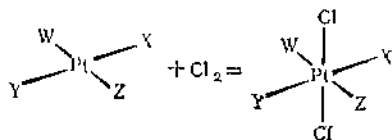
Наконец, остановимся на другом случае, когда отдельные группы лиганда, например этильные группы в комплексе  $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$ , блокируют аксиальные положения над и под плоскостью комплекса, образуя квазипоктаэдрическую структуру. Такое предположение позволяет объяснить тот факт, что с некоторыми соединениями данный ион реагирует сравнительно медленно (время полупревращения  $\sim 5$  мин при  $25^\circ$ ), а соответствующие реакции с незамещенным ионом  $[\text{Pd}(\text{dien})\text{Cl}]^+$  протекают чрезвычайно быстро [46].

Обычные октаэдрические комплексы  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  встречаются очень редко. Было показано, что те несколько комплексов, которые считали примерами октаэдрической конфигурации, в действительности не являются таковыми. Так, при аммонолизе  $\text{Pt}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$

получают комплекс, формулу которого записывали в виде  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; на самом деле он содержит плоский ион [5] *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}_2)_2]^{2+}$ . Ацетилацетонаты  $\text{K}[\text{PtCl}(\text{acac})_2]$  и  $\text{Na}_3[\text{PtCl}_2(\text{acac})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержат: первый — монодентатный лиганд ацетилацетонат, связанный  $\gamma$ -атомом углерода, и второй — две монодентатные группы, связь с которыми осуществляется через кислород, либо через углерод, либо через тот и другой одновременно. Структура этих соединений также плоская [6].

Ранее уже обсуждалась возможность образования пятикоординационных переходных состояний  $\text{Pt}^{\text{III}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  (стр. 204, ч. I). Известно несколько кристаллических соединений с координационным числом 5 (см. дальше), и вполне возможно, что число примеров со временем увеличится.

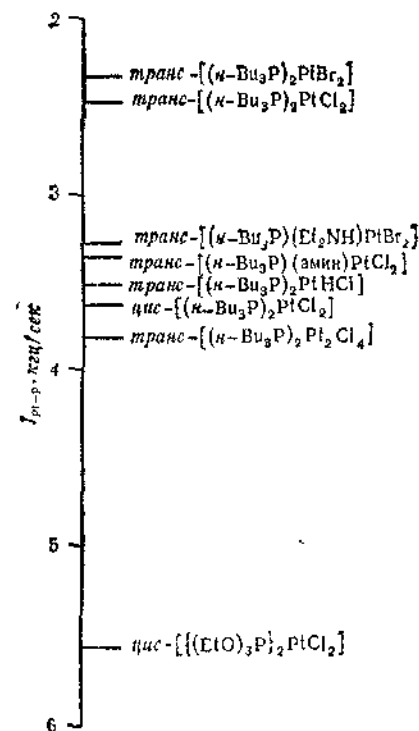
Как правило, комплексы  $\text{Pd}^{\text{II}}$  несколько менее устойчивы в термодинамическом и в кинетическом отношении, чем их аналоги с  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , но во всем остальном оба ряда комплексов имеют много общего. Инертность (в кинетическом смысле) комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  определила ту важную роль, которую они сыграли в развитии химии координационных соединений. Изучение геометрической изомерии и механизмов реакций на примере этих комплексов оказало глубокое влияние на понимание основных свойств комплексных соединений. Инертность комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  проявляется, помимо прочего, в том, что их можно окислить различными окислителями в комплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  с сохранением первоначальной конфигурации:



Как и в случае квадратных комплексов  $\text{Rh}^{\text{I}}$  и  $\text{Ir}^{\text{I}}$ , имеющих конфигурацию  $d^8$ , молекулы типа  $\text{HCl}$  или  $\text{CH}_3\text{I}$  могут присоединяться к комплексам  $\text{Pt}^{\text{II}}$  одновременно сверху и снизу плоскости комплекса (ср. со стр. 453).

Известны все возможные типы *одноядерных комплексов*, а именно:  $[\text{ML}_4]^{2+}$ ,  $[\text{ML}_3\text{X}]^+$ , *цис*- и *транс*- $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ ,  $[\text{MLX}_3]^-$  и  $[\text{MX}_4]^{2+}$ , где  $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$  или  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{L}$  — нейтральный лиганд, а  $\text{X}$  — однозарядный анион. Кроме того, известно множество внутренних солей типа хелатов с такими лигандами, как  $\beta$ -дикетоны, диалкилглиоксимины, салицилальдоксимины и т. д. Как правило,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  обладают большим сродством к азоту (в алифатических аминах и  $\text{NO}_2$ ), галогенам, цианиду и тяжелым атомам с донорными свойствами, таким, как фосфор, мышьяк, сера и селен. Сродство  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  к кислороду и фтору сравнительно невелико. Прочность связей между атомами металлов и тяжелыми атомами-донорами в значительной сте-

пени обусловлена  $\pi$ -характером последних, поскольку связи образуются в результате перекрывания заполненных  $d\pi$ -орбиталей ( $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  и  $d_{yz}$ ) атома металла с пустыми  $d\pi$ -орбиталями валентных оболочек тяжелых атомов. Природа  $\pi$ -связи уже обсуждалась на многих примерах в связи с теориями *транс*-эффекта (стр. 206, ч. I). Цианид-ион, нитро-группа и окись углерода также образуют  $\pi$ -связи, возникающие в результате перекрывания заполненных



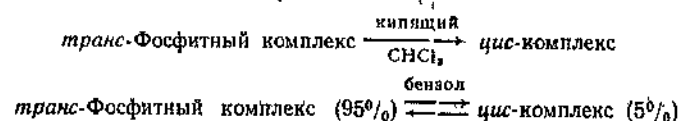
Р и с. 30 И.1. Константы взаимодействия ядерных спинов пары  $^{31}\text{P}$ — $^{195}\text{Pt}$  в некоторых комплексах платины с фосфинами.

$d\pi$ -орбиталей металла с пустыми  $p\pi$ -несвязывающими молекулярными орбиталями перечисленных лигандов.

Значение  $\pi$ -связей в комплексах  $\text{Pt}$  с  $\text{R}_3\text{P}$  наглядно проявляется при сравнении констант взаимодействия, определенных [7] из ЯМР-спектров соединений, содержащих изотопы  $^{31}\text{P}$  и  $^{195}\text{Pt}$  (рис. 30 И.1).  $d\pi$ — $d\pi$ -Связь между атомами  $\text{Pt}$  и  $\text{P}$  в комплексе  $\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_2$  должна быть более прочной в случае *цис*-изомера, в котором каждый атом  $\text{P}$  имеет доступ не только к  $d\pi$ -орбиталям  $\text{Pt}$

( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), расположенным вне плоскости комплекса, но и к  $d_{xy}$ -орбитали ( $d_{xy}$ ). В случае же *транс*-изомера одна из  $d_{xy}$ -орбиталей Pt, расположенных вне плоскости комплекса, не доступна ни одному из атомов фосфора; орбитали которых могут перекрываться только с другой  $d_{xy}$ -орбиталью. Из рис. 30 И.1 видно, что, значения  $J_{Pt-P}$  возрастают строго в указанном порядке. Более того, различие между *цис*- и *транс*-изомерами должно быть (и является) максимальным в том случае, когда лиганд  $X^-$  обладает минимальной способностью к образованию  $\pi$ -связей. Убежительным свидетельством в пользу того, что значения  $J_{Pt-P}$  действительно являются мерой прочности  $\pi$ -, а не  $\sigma$ -связи, служит сравнение двух соединений: *цис*- $[Pt\{(n-C_4H_9)_3P\}_2Cl_2]$  и *цис*- $[Pt\{(EtO)_3P\}_2Cl_2]$ . Фосфит является более слабым  $\sigma$ -донором, чем фосфин, но более сильным  $\pi$ -акцептором.

Результаты сравнения констант взаимодействия этих комплексов в точности совпадают с оценкой их химической устойчивости на основании данных по изомеризации:



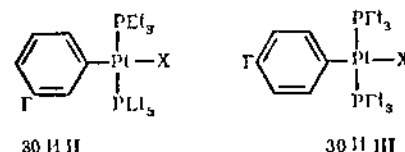
Следует обратить внимание, однако, на то, что сами по себе данные по изомеризации еще ни о чем не говорят, поскольку неизвестны энергии сольватации для каждой пары изомеров. Относительная устойчивость определяется энтропией сольватаций. Так, *транс*-изомеры, обладающие ничтожно малыми дипольными моментами, менее полярны, менее сольватированы, а следовательно, и менее устойчивы. В самом деле, приведенное выше сравнение реакций изомеризации спорно, так как остается без ответа вопрос, почему полярный *цис*-изомер преимущественно образуется в полярном  $CHCl_3$  и не образуется в неполярном  $C_6H_6$ . Поэтому, вообще говоря, выводы о прочности  $\pi$ -связи, сделанные на основании относительной устойчивости *цис*- и *транс*-изомеров, не имеют большой ценности. Кроме термической изомеризации, наблюдается еще и фотоизомеризация, но в этом случае промежуточными были бы триплетные состояния, а не сольватированные или пятикоординационные комплексы [8].

Другим методом исследования *цис*- и *транс*-изомеров типа  $PtL_2X_2$  является определение частот валентных колебаний связи  $Pt-X$  в далекой инфракрасной области в зависимости от природы лиганда L. Существует довольно грубое соотношение, указывающее на обратную зависимость между силой *транс*-влияния лиганда и частотой валентного колебания связи  $Pt-X$ . В комплексе Pt с циклооктадиеном-1,5 (ЦОД) состава ЦОД $PtX_2$  наблюдается повы-

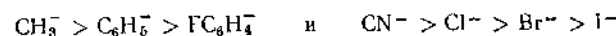
шенная частота колебания связи  $Pt-X$ , несмотря на значительный *транс*-эффект в случае олефинов.

Это согласуется с известными данными о том, что лиганды проявляют *транс*-влияние посредством индуктивного эффекта и в результате образования  $\pi$ -связей и что ослабление связи  $Pt-X$  в *транс*-положении определяется главным образом индуктивным эффектом (ср. со стр. 207, ч. I) [9].

Предложенный недавно изящный способ, позволяющий отличить указанные электронные эффекты, обуславливающие *транс*-влияние в реакциях нуклеофильного замещения (стр. 206, ч. I), заключается [10а, б] в измерении при помощи ЯМР-спектров параметров экранирования ядер  $^{19}F$  в комплексах *м*- и *п*-фторофенилплатины (формулы 30 И II и 30 И III). Параметры *мета*-комплекса изменя-



ются в зависимости от донорного характера заместителя X; установлено, что они изменяются симметрично основному характеру групп в рядах



Сдвиги, характерные для *пара*-соединений, определяются  $\pi$ -акцепторными свойствами заместителя X, поскольку  $5d_{xy}$ -орбиталь металла перекрывается не только с  $p_{xy}$ -орбиталью атома углерода, связанного с Pt, но и с орбиталями атома X. Полученные результаты подтверждают имеющиеся данные о том, что группа  $CH_3$  не способна к образованию  $\pi$ -связей, что арилы образуют с Pt преимущественно  $\pi$ -связи, а галогениды могут быть только слабыми  $\pi$ -донорами. Следовательно, активацию *транс*-связей обуславливают два типа лигандов: а) сильные лиганды донорного типа, например группы Me или Ph, которые ослабляют связь металл — *транс*-лиганд в результате поляризации атома Pt, по-видимому, к этой же категории можно отнести и  $H^-$ ; б) сильные лиганды  $\pi$ -акцепторного типа, которые облегчают нуклеофильное замещение в *транс*-положение за счет стабилизации переходного состояния в ходе реакции замещения. Комбинацией указанных эффектов объясняется сильное *транс*-влияние таких групп, как  $CN^-$  и  $R_3P$ , которые являются одновременно и  $\sigma$ -донорами, и  $\pi$ -акцепторами.

Наконец, остается отметить, что существует определенная связь между *транс*-эффектом лиганда, частотой валентных колебаний связи  $Pt-H$  и положением линии протона в спектре ЯМР, находящегося в

*транс*-положении по отношению к атому Pt в комплексах состава *транс*-PtXN(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (табл. 30.И 2). Интересно, что исследование ЯМР-спектров ядер <sup>19</sup>F, показало [106], что довольно необычный лиганд SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, комплексы которого рассмотрены ниже, является слабым σ-донором и сильным π-акцептором; кроме того, он обладает сильным *транс*-влиянием, сравнимым с *транс*-влиянием иона CN<sup>-</sup>.

Таблица 30.И 2

Связь между спектроскопическими данными и *транс*-эффектом в комплексе *транс*-PtXN(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>a</sup>

λ	λ в <i>транс</i> -PtXN(PR <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					
	Cl	Br	I	NCS	SnCl <sub>3</sub>	CN
ν <sub>Pt-H</sub> , см <sup>-1</sup>	2183	2178	2166	2112	2105	2041
τ <sub>H</sub>	26,8	25,6	22,7	23,0	19,2	17,8

<sup>a</sup> Ссылки и другие данные см в работе Powell J., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1968, 3879

**Ион тетраквопалладия(II); соли оксо-кислот.** Единственный известный тетракво-ион палладия имеет формулу [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>; он образуется при растворении гидратированной PdO в разбавленных кислотах — азотной, хлорной и серной. Можно выделить коричневые расплывающиеся на воздухе кристаллы солей тетракво-иона. Растворение металлического палладия в концентрированной азотной кислоте не сопровождается выделением газа, и в растворе могут присутствовать нитритные и другие комплексы.

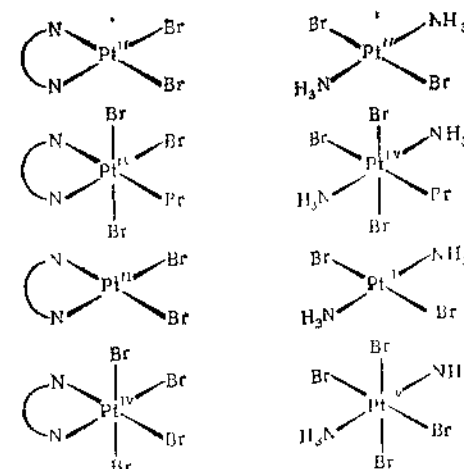
При растворении Pd в ледяной уксусной кислоте, содержащей HNO<sub>3</sub>, и при кипячении образующегося раствора можно получить коричневые кристаллы тримерного ацетата [Pd(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [11]. Его строение пока не установлено. Ацетат и другие карбоксилаты разлагаются под действием аминов и других лигандов с образованием желтых *транс*-комплексов состава L<sub>2</sub>Pd(OCOR)<sub>2</sub>. Ацетат платины(II) является тоже тримером, но он не изоморфен ацетату палладия и не разрушается под действием других лигандов.

Легко возгоняющийся безводный нитрат [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> получают при действии жидкой N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на гидратированный нитрат [12]; по-видимому, он содержит как мостиковые, так и немостиковые группы.

**Галогено-анионы.** Среди наиболее важных соединений Pd<sup>II</sup> и особенно Pt<sup>II</sup> можно назвать тетрахлорометаллаты красного цвета. Они кристаллизуются из растворов различных соединений Pd<sup>II</sup> и Pt<sup>II</sup> в соляной кислоте при добавлении одновалентных ка-

тионов. Хлороплатинаты(II) можно также получить восстановлением солей аниона PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Хлороплатинаты(II) натрия и калия растворяются в воде и являются исходными веществами для синтеза различных соединений платины.

Тетрахлорометаллаты калия содержат плоские анионы, расположенные один над другим на таком большом расстоянии, что меж-



$$\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Br}(\text{цепная}) \approx 2,5 \text{ \AA} \quad \text{Pt}^{\text{II}} - \text{Br}(\text{цепная}) \approx 3,1 \text{ \AA}$$

Рис. 30.И 2. Диаграмма, изображающая цепи чередующихся атомов Pt<sup>II</sup> и Pt<sup>IV</sup> с мостиковыми ионами брома в комплексах Pt(en)Br<sub>3</sub> и Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>.

ду атомами металла невозможно предположить существование настоящей химической связи: расстояния металл — металл составляют 4,10 Å в K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и 4,13 Å в K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Однако известны соли общей формулы [ML<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[M'X<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, где M'—Pd или Pt, а M может быть Pd, Pt или другим элементом, например Cu; L и X — соответственно нейтральный лиганд и ион галогена или псевдогалогена.

Одним из хорошо известных примеров солей указанного типа является зеленая соль Магнуса [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>6</sub>]. Другие примеры — это [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pd(SCN)<sub>4</sub>], [Pt(CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>][PtBr<sub>4</sub>] и [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>]. Они имеют структуру зеленой соли Магнуса, в которой анионы и катионы расположены в параллельных плоскостях один над другим, и образуют цепи из атомов металла. Интересно, что если M и M' являются ионами Pt<sup>II</sup>, то соединения окрашены в зеленый цвет (несмотря на то что катионы могут быть бесцветными или бледно-желтыми, а анионы — красными). У этих соединений наблюдается заметный дихроизм, сопровождающийся силь-

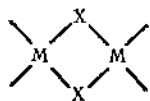


ным поглощением света, поляризованного в направлении цепей атомов металла. Для объяснения этого явления было высказано предположение об образовании связей Pt—Pt [13]. Если стерическое отталкивание велико, как в случае  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4][\text{PtCl}_4]$ , то возникает совсем другая структура и комплексы приобретают розовую окраску, которую можно рассматривать просто как результат наложения цветов отдельных ионов, образующих комплекс.

Здесь уместно упомянуть об аналогичном классе плеохроических соединений, также построенных в виде цепей. Примерами могут служить  $\text{Pt}(\text{en})\text{Br}_2$  и  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ , которые состоят из чередующихся квадратных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и октаэдрических комплексов  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , причем в *транс*-положении в последних расположены ионы  $\text{Br}^-$ , служащие мостиковыми группами (рис. 30.И.2). Известны и другие соединения, построенные, по-видимому, таким же образом. Свойства этих комплексов резко отличаются от свойств соединений  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , которые, являясь, по существу, их составными частями. Другое соединение — красная соль Вольфрама — имеет октаэдрические ионы  $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2]^+$  и плоские  $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4]^{2+}$ , связанные в цепи при помощи ионов хлора; в решетку входят еще четыре иона хлора.

Взаимодействие металл — металл можно продемонстрировать также на примере многих других комплексов, таких, как соли  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), состоящие из цепей анионов, и «платиновая синь» [14]; ацетамидный комплекс состава  $\text{Pt}(\text{MeCONH})_2$ , образующийся при гидролизе  $(\text{MeCN})_2\text{PtCl}_2$ .

**Мостиковые двухъядерные комплексы.** Наряду с одноядерными комплексами известно большое число соединений, соответствующих формуле 30.И. IV, где в качестве мостиковых групп X выступают

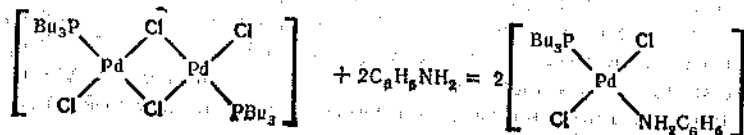


30.И. IV

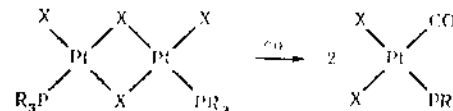


30.И. V

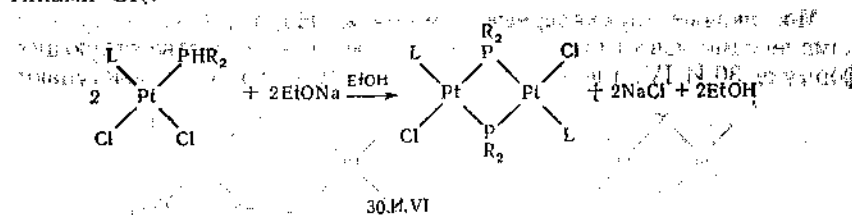
чаще всего ионы галогенов, группы  $\text{RS}^-$  или тиоцианат-ионы. Мостиковые тиоцианат-ионы координируются как атомами серы, так и атомами азота (структура 30.И. V). При взаимодействии с другими лигандами такие двухъядерные мостиковые комплексы обычно расщепляются на два одноядерных соединения, например



Если мостиковыми группами являются ионы  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$ , то равновесие, как правило, смещено в сторону одноядерных комплексов. Можно предположить, что в реакциях разрушения мостиков должны образовываться одноядерные *транс*-комплексы, и, вероятно, *транс*-изомеры действительно являются начальными продуктами реакций расщепления. Однако поскольку относительная устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров зависит от природы лигандов и от растворителя (см. обсуждение на стр. 463), то в конечном счете образуется смесь изомеров. В некоторых случаях получаются преимущественно *цис*-изомеры, например при расщеплении фосфиновых комплексов с CO или  $\text{C}_2\text{H}_4$  [15], так как *цис*-изомеры отличаются большей термодинамической устойчивостью по сравнению с *транс*-изомерами, что связано с сильным *транс*-влиянием лигандов, образующих  $\pi$ -связи



Известны также комплексы с другими мостиковыми группами, кроме  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{CNS}^-$ . Так, при действии  $\text{NaOEt}$  на комплексы с диалкилфосфином и диалкиларенином образуются соединения с мостиками из группы  $\text{R}_2\text{P}$  или  $\text{R}_2\text{As}$  [16] (структура 30.И. VI); их можно получить другими способами, так же как соединения с мостиками  $\text{SR}$ .



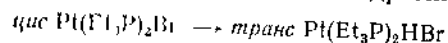
30.И. VI

В четырехчленных циклах таких комплексов электроны могут быть делокализованы за счет перекрывания заполненных орбиталей  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  атома металла с аналогичными пустыми орбиталями мостикового атома.

**Гидридные и алкильные комплексы.** Как и в случае других переходных металлов, отличительной чертой химии платины(II) является образование прочных связей с водородом и алкильными группами (см. также стр. 19, ч. 2 и 190). Впервые были синтезированы гидридные комплексы платины состава  $\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{HX}$  [17]. Гидридные комплексы палладия менее устойчивы и поэтому изучены не так хорошо, а аналогичные комплексы  $\text{Ni}^{\text{II}}$  очень неустойчивы, по-

этому удалось выделить и охарактеризовать лишь несколько таких соединений. Кроме гидридоцианидов не известен ни один гидридный комплекс платины с азотсодержащими лигандами.

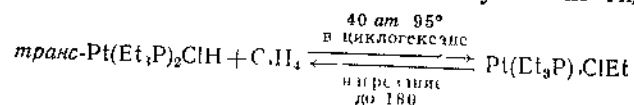
Гидридные комплексы с фосфинами и арсинами получают из соответствующих галогенидов (*цис*-изомеры обычно более реакционноспособны) при действии на них любых реагентов — переносчиков водорода, например КОН в этаноле,  $H_2$  при 50 атм/95°,  $LiAlH_4$  в ТГФ или лучше всего 90%-ного водного гидразина, например



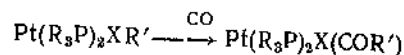
Восстановительную смесь КОН — спирт также часто применяют для получения гидридных и гидрокарбонильных комплексов, но механизм его действия не изучен (см. стр. 431)

Гидриды  $Pt^{II}$  представляют собой кристаллические вещества, обычно устойчивые на воздухе, бесцветные, растворяющиеся в органических растворителях и легко возгоняющиеся. Химические свойства этих комплексов напоминают свойства других гидридных соединений. Они также присоединяют HCl или  $CH_3I$  с образованием октаэдрических комплексов  $Pt^{IV}$ , которые обычно довольно легко отщепляют присоединенные молекулы.

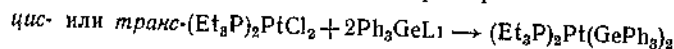
Алкильные комплексы платины(II), например  $Pt(R_3P)_2BrCH_3$ , получают по стандартной методике при помощи  $RMgBr$  или  $RLi$  [18a]. Этильный комплекс можно также получить из гидридного



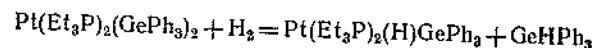
При карбонилировании алкильные комплексы превращаются в комплексы с ацеталами, причем алкилы палладия вступают в реакцию при атмосферном давлении и обычной температуре, а алкилы платины — при 50—100 атм/90° [18б]



Можно получить платиновые комплексы, в которых имеется связь с атомом германия, а не углерода, например



Такие комплексы обладают интересным свойством: они реагируют с молекулярным водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении [19]



Комплексы  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$  с координационным числом 5 и 6. Наряду с рассмотренными выше соединениями, в которых отмечалось

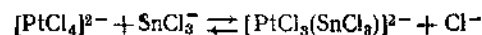
наличие слабого взаимодействия между центральным атомом и лигандами, расположенными над и под плоскостью квадратного комплекса, известны случаи более высокой координации

На основании ИК-спектров было показано, что в комплексах  $[PtCl_5NO]^{2-}$  и  $[Pt(NO_3)_3Cl_2NO]^{2-}$  группа NO формально является катионом  $NO^+$  [20].

Удалось получить комплексы  $Pd^{II}$  и  $Pt^{II}$  с *трис*(*о*-дифениларсинофенил)арсином (tetraars) состава  $[Pd(tetraars)X]^{+}X^{-}$  [21], они построены в виде тригональной бипирамиды и в растворе являются 1:1-электролитами. С *бис*(*о*-дифениларсинофенил)фениларсином (triars) получен пятикоординационный комплекс  $PdI_2(triars)$ , который диссоциирует в нигробензоле с образованием  $[PdI(triars)]^{+}$ . Синтезированы комплексы Pd и Pt с некоторыми довольно сложными фосфинами [22], построенные в виде искаженной квадратной пирамиды. Несмотря на то что комплексы Pd и Pt с дифосфинами, диарсинами и  $Ph_3Sb$ , по видимому, как правило, диссоциируют в неводных растворителях с образованием пятикоординационных соединений [23a], в кристаллическом состоянии иодиды  $M(diars)I_2$  имеют октаэдрическое строение с *транс*-расположением атомов иода [23б]. Комплексы  $Pt(SbPh_3)_4(NO_3)_2$  диссоциируют дальше, но не ясно, является ли  $NO_3$ -группа в  $[Pt(SbPh_3)_4NO_3]^{+}$  моно- или бидентатным лигандом.

Имеются данные о дополнительной координации Pd в присутствии избытка ионов галогенов, например в случае таких хелатов, как  $[Pdphen_2]^{2+}$  и тетрагалогенопалладатов(II) [24]; однако в случае  $PtCl_4^{2-}$  в тех же условиях образуется, по-видимому, пренебрежимо малое количество комплекса с более высокой координацией.

К числу хорошо известных примеров пятикоординационных комплексов платины с монодентатными лигандами относятся только ионы  $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ ,  $[HPt(SnCl_3)_4]^{3-}$  и  $[HPt(SnCl_3)_2(PEt_3)_2]^{3-}$  [25]. Первый из них можно выделить в виде солей с катионами  $R_4N^{+}$  или  $R_4P^{+}$  из красных растворов, образующихся при добавлении избытка  $SnCl_3^{-}$  к  $PtCl_4^{2-}$  в 3M HCl или  $SnCl_2$  к этанольному раствору  $Na_2PtCl_4$  [26, 27]. По-видимому, ион  $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$  существует только в твердом состоянии. Состав растворов, содержащих  $SnCl_3^{-}$ — $PtCl_4^{2-}$ , чрезвычайно сложен: он зависит от концентраций реагентов, кислотности, времени и температуры. Можно указать несколько реакций замещения, ниже приведена одна из них:



Ион  $SnCl_3^{-}$  обладает сильным *транс*-влиянием (см. стр. 465), следовательно, ион  $Cl^{-}$  в *транс*-положении должен быть довольно лабильным, в результате чего легко может образоваться *транс*- $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ . По-видимому, это действительно так. В растворе могут присутствовать как *транс*-, так и более устойчивый

в термодинамическом отношении *цис*-изомер желтого цвета. При повышенной концентрации хлорида олова образуются соединения с большим числом групп  $\text{SnCl}_2^-$  вплоть до максимального содержания, причем равновесие, по-видимому, весьма подвижно. В ацетоновом растворе получен анион состава  $[\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_{26}]^{4-}$ , который, как полагают, содержит кластерные группы  $\text{Pt}_2\text{Sn}_2$  [28a].

Комплексы Pt—Sn являются катализаторами гидрирования этилена и некоторых других олефинов [27, 28б]; эта их способность, без сомнения, связана с легкой диссоциацией комплексов в растворе, при которой образуются вакансии для координации олефина и водорода (ср. также со стр. 197).

### 30.И.2. Комплексы палладия(IV) и платины(IV)

$\text{Pd}^{\text{IV}}$  несколько более устойчив в комплексах, чем в простых соединениях. Тем не менее известно всего несколько комплексов  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ , которые редко встречаются и не имеют большого значения. Это комплексы состава  $\text{M}_2[\text{PdX}_6]$  ( $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) и диамины типа  $\text{PdAm}_2\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$ ).

Наибольшей устойчивостью отличаются гексагалогено-комплексы. Комплексы с хлором и бромом одинаково доступны и обладают большей устойчивостью, чем комплекс с фтором. Рентгеноструктурное исследование показало, что в кристалле  $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_6]$  содержится октаэдрический ион  $[\text{PdBr}_6]^{2-}$ . Ион  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  образуется при растворении палладия в царской водке или при насыщении раствора хлорида  $\text{Pd}^{\text{II}}$  хлором. Он устойчив к гидролизу. Ион  $[\text{PdBr}_6]^{2-}$  образуется при действии паров брома на насыщенные растворы солей  $\text{M}_2\text{PdBr}_4$ . Были выделены соли обоих комплексных анионов с  $\text{NH}_4$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ . Соли иона  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  красного цвета, а иона  $[\text{PdBr}_6]^{2-}$  — черного. Они отщепляют молекулу галогена при осторожном нагревании и переходят в соли  $\text{M}_2[\text{PdX}_4]$ . Кроме того, они быстро реагируют с концентрированным водным раствором аммиака, выделяя азот, а также разлагаются горячей водой с выделением хлора или брома, превращаясь в соответствующие комплексы  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

Три соединения состава  $\text{M}_2[\text{PdF}_6]$  ( $\text{M}$  может быть  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  или  $\text{Cs}$ ), окрашенные в желтый цвет, образуются при действии трифторида брома на комплексы общей формулы  $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$  или  $\text{M}_2[\text{PdCl}_6]$  или при реакции элементарного фтора с соединениями  $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$ . Рентгеноструктурным анализом было доказано существование октаэдрических ионов  $[\text{PdF}_6]^{2-}$  в кристаллическом состоянии. Ион  $[\text{PdF}_6]^{2-}$  мгновенно гидролизует, что сопровождается выпадением в осадок гидратированной окиси палладия.

Очень малой устойчивостью отличаются диаминные комплексы типа  $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ , которые образуются в виде темно-оранжевого кристаллического порошка при реакции с хлором соединения  $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ , суспендированного в хлороформе. Они быстро теряют молекулу хлора или брома при выдерживании во влажном воздухе. Комплексы состава  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ , наоборот, довольно устойчивы.

В противоположность  $\text{Pd}^{\text{IV}}$  платина(IV) образует множество очень устойчивых и кинетически инертных комплексов. Насколько известно, комплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  всегда имеют октаэдрическое строение.

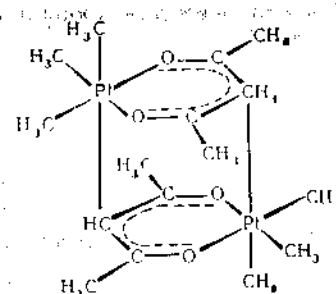
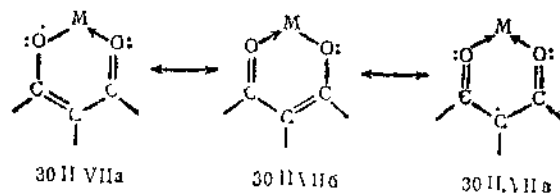


Рис. 30.И.3. Строение молекулы димерного ацетилацетоната триметилплатины, в которой  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  имеет октаэдрическую координацию.

$\text{Pt}^{\text{IV}}$  имеет настолько ярко выраженную склонность к координации шести лигандов, что некоторые ее соединения приобретают необычное строение. По-видимому, исключение составляет  $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ , но, как и в случае других комплексов с  $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ , можно считать, что это кольцо занимает три положения в октаэдре. Особенно интересными примерами указанного свойства  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  являются соединения, в которых  $\text{Pt}$  для достижения октаэдрической конфигурации должна образовывать новые связи. Выше уже отмечалось (стр. 164, ч. I), что галогениды триметилплатины являются тетрамерами  $\text{Me}_3\text{PtX}_4$ , стремя мостиковыми атомами галогена. В настоящее время установлено, что тетраметилплатина не существует [29a]. Цитируемое рентгеноструктурное исследование было выполнено, очевидно, с тетрамером гидроокиси триметилплатины. Давно известно, что ацетилацетонат триметилплатины  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)]_2$  является димером в растворителях, не являющихся комплексообразователями; его структуру можно представить формулой, приведенной на рис. 30.И.3. Ацетил-ацетон выступает в роли тридентатного лиганда, причем наряду с двумя атомами кислорода, которые обычно являются донорами, имеется третий донор — средний атом углерода кольца. Донорные свойства этого атома углерода легче всего понять на основании резонансных структур хелатного кольца (формулы 30.И.VII).

Обычно принимают во внимание только структуры 30.I.VIIa и 30.I.VIIb, между тем структура 30.IV.1b также очень важна, и в случае димеров платины(IV) должна быть преобладающей. Другие производные  $\text{Me}_3\text{Pt}$  также содержат атомы Pt с октаэдрической координацией [296].



В мономерном соединении  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dipy})(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_7)$  координационное число платины равно шести, а не семи, так как с ацетилацетонатным ионом образуется только одна связь (рис. 30.I.4), как и в рассмотренных выше комплексах  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Показателем большой прочности связи  $\text{Pt}-\text{C}$  является хотя бы тот факт, что когда это соединение получают из  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_7)]_2$  при действии из него дипиридила, то рвутся связи  $\text{Pt}-\text{O}$ , а не  $\text{Pt}-\text{C}$ .

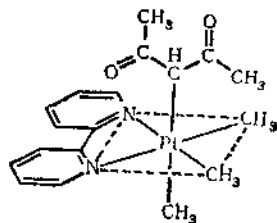


Рис. 30.I.4. Схема молекулы аддукта ацетилацетоната триметилплатины(IV) с дипиридилом

Среди комплексов  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  наиболее многочисленный и типичный класс образуют замещенные гексаммины от  $[\text{PtAm}_6]\text{X}_4$  до  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{PtX}_6]$ , включая все промежуточные соединения, например  $[\text{PtAm}_4\text{X}_2]\text{X}_2$  и  $\text{M}^{\text{I}}[\text{PtAmX}_5]$ . Некоторые из них уже упоминались ранее (стр. 150, ч. 1) в качестве классических примеров соединений, позволивших Вернеру приписать  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  координационное число 6. В состав указанных комплексов входят самые различные амины (аммиак, гидразин, гидроксилламин и этилендиамин) и кислотные группы (галогены, тиоцианат, гидроксил и нитро-группа). Несмотря на то что далеко не все перечисленные группы входят в различных комбинациях в состав рассматриваемых комплексов, можно сказать, что, за несколькими исключениями, они способны замещать друг друга.

Исключение составляет фторид-ион, который входит только в состав иона  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ . Соли щелочных металлов и этого аниона получают при действии фтора или трехфтористого брома на соответствующие соединения  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{PtCl}_6]$ . В отличие от  $[\text{PdF}_6]^{2-}$  ион  $[\text{PtF}_6]^{2-}$  гидролизует медленно, и его соли можно получить в виде кристаллов. Известно, что  $[\text{PtF}_6]^{2-}$  построен в виде правильного октаэдра [30].

Необычное соединение состава  $\text{PtF}_8(\text{CO})_2$ , вероятно, представляет собой  $(\text{FCO}^+)_2[\text{PtF}_8]^{2-}$ .

*Транс-влияние*, которое определяет стереохимию реакций с участием плоских комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , сохраняет свое значение и для реакций замещения в октаэдрических комплексах  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ; с учетом *транс-влияния* можно вести стереоспецифический синтез. Как уже было отмечено выше, многие комплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  можно получить стереоспецифически из соответствующих комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  при помощи реакции окислительного присоединения таких молекул, как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. стр. 462).

### 30.I.3. Комплексы платины(V), $d^5$

Единственный пример такого рода комплексов — соединения, которые можно получить из  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  (см. стр. 418) комплекс гексафтороплатината(V) с  $\text{O}_2$  реагирует с  $\text{KI}$  в растворе  $\text{H}_2$ , образуя калевую соль [30].

### 30.I.4. Комплексы палладия(0) и платины(0)

Ранние сообщения о соединениях нульвалентных палладия и платины с фосфинами в качестве лигандов нуждаются в пересмотре с учетом того факта, что связи металл — водород, как было уже отмечено, образуются довольно легко. Тем не менее можно назвать, по-видимому, несколько соединений действительно нульвалентных Pt и Pd.

При восстановлении борогидридом  $\text{BH}_4^-$  или натриевым производным нафталина хелатных солей палладия(II) с диарсином или дифосфином состава  $[\text{Pd}(\text{diars})_2]^{2+}$  образуются бесцветные, легко окисляющиеся на воздухе комплексы  $[\text{Pd}(\text{diars})_2]$ . Если исходное соединение содержит триденатный фосфин, удастся выделить два изомера, отличающиеся, по-видимому, числом мест присоединения лиганда к центральному атому. Было высказано предположение о том, что один изомер построен в виде плоского квадрата, а другой в виде октаэдра [31].

Восстановление  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$  гидразином приводит к образованию желтого устойчивого комплекса  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3\text{P}]_3$ , отно-

сительно которого не ясно, является ли он действительно трехкоординационным или нет [32]. Такое же сомнение вызывают комплексы [33]  $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2$  (олефин) [олефин = *транс*-стильбен, *транс*-4,4-динитrostильбен и аценафтен]. Трифенилфосфиновые комплексы  $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  и  $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3$  также, по-видимому, относятся к рассматриваемому классу соединений [34]. Представляется вероятным, что эти соединения могут находиться в подвижном равновесии в растворах, а также способны «притягивать» атомы водорода из растворителей с образованием связей  $\text{Pt}-\text{H}$ . Не исключено также, что в  $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3$  координационное число в действительности выше 3 вследствие взаимодействия атома лиганда с металлом в кристаллах или с молекулой растворителя в растворах (ср. с приведенным выше обсуждением на стр. 173 и 461).

Несмотря на то что карбонилы платины и палладия, подобные  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , в действительности не существуют, были выделены аналоги  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  в виде летучих жидкостей, которые обладают еще меньшей термической устойчивостью, чем  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ . Их можно получить действием  $\text{PF}_3$  на  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{PtCl}_2$  при повышенном давлении и  $100^\circ$  в присутствии  $\text{Cu}$  [35a]. Известны также замещенные карбонилы с четырьмя фосфиновыми группами [35b]; некоторые из них, например  $\text{Pt}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$ , по-видимому, являются кластерными соединениями.

### 30.К. СЕРЕБРО И ЗОЛОТО

Подобно меди, эти элементы имеют один  $s$ -электрон сверх заполненной  $d$ -оболочки, и, несмотря на сходство электронного строения и близкие значения потенциалов ионизации, между  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Cu}$  можно найти сравнительно мало общего, а большинство различий до сих пор не имеет простого объяснения.

Помимо сходства в стехиометрии соединений, относящихся к одному и тому же состоянию окисления (и далеко не всегда имеющих одинаковое строение), можно указать на несколько общих черт у данной подгруппы элементов или по крайней мере у двух из трех элементов:

1. Все металлы имеют одинаковую кубическую гранецентрированную решетку.

2.  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  имеют одинаковую объемноцентрированную кубическую решетку, в которой возле каждого атома металла находятся два близко расположенных атома кислорода, а каждый атом кислорода окружен тетраэдром из четырех атомов металла.

3. Несмотря на то что для многих металлов последовательность констант устойчивости комплексов с галогенами следующая:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ,  $\text{Cu}^I$  и  $\text{Ag}^I$  относятся к группе ионов, отличающихся

более благородным характером, для которых указанный порядок меняется на обратный.

4.  $\text{Cu}^I$  и  $\text{Ag}^I$  (и в меньшей степени  $\text{Au}^I$ ) образуют множество однотипных ионов и соединений, например  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Et}_3\text{AsMI}]_2$  и  $\text{K}_2\text{MCl}_4$ .

5. Некоторые комплексы  $\text{Cu}^{II}$  и  $\text{Ag}^{II}$  изоморфны;  $\text{Ag}^{III}$ ,  $\text{Au}^{III}$  и  $\text{Cu}^{III}$  также образуют однотипные комплексы.

Единственным устойчивым катионом серебра, помимо комплексных ионов, является  $\text{Ag}^+$ . Золото (III) в растворах всегда образует комплексные ионы, обычно анионного типа, например  $[\text{AuCl}_4\text{OH}]^-$ . Другие состояния окисления —  $\text{Ag}^{II}$ ,  $\text{Ag}^{III}$  и  $\text{Au}^I$  — либо неустойчивы по отношению к воде, либо существуют только в нерастворимых или комплексных соединениях. Сопоставление стандартных потенциалов не представляет большого интереса особенно потому, что они в значительной степени зависят от природы аниона; однако некоторые значения потенциалов здесь будет полезно указать.

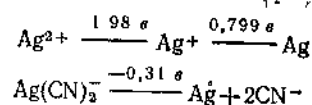
Таблица 30.К.1

Состояния окисления и стереохимия соединений серебра и золота

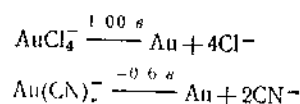
Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
$\text{Ag}^I, d^{10}$	2 <sup>a</sup> 3	Линейная Тригональная (?)	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $\text{AgSCN}$ $(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{PEt}_2)_2\text{AgI}$
	4 <sup>a</sup>	Тетраэдр	$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ , $[\text{Ag}(\text{IPR}_3)_4]$ , $[\text{AgSCNPPPh}_3]_n$ , $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+\text{ClO}_4^-$
$\text{Ag}^{II}, d^9$	6	Октаэдр	$\text{AgF}$ , $\text{AgCl}$ , $\text{AgBr}$ (структура $\text{NaCl}$ )
$\text{Ag}^{III}, d^8$	4	Плоская	$[\text{Ag}(\text{py})_4]^{3+}$
	4	Плоская	$\text{AgF}_4^-$ , 1/2 атомов $\text{Ag}$ в $\text{AgO}$ , $[\text{Ag}(\text{ebg})_2]^{3+}$ <sup>6</sup>
	6	Октаэдр (?)	$[\text{Ag}(\text{IO}_6)]^{7-}$
$\text{Au}^I, d^{10}$	2 <sup>a</sup>	Линейная	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , $\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ , $(\text{AuI})_n$
	4	Тетраэдр	$[\text{Au}(\text{diars})_2]^{+}\text{I}^-$
$\text{Au}^{III}, d^8$	4 <sup>a</sup>	Плоская	$\text{AuBr}_4^-$ , $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ , $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}]_2$ , $\text{R}_3\text{PAuX}_3$
	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2+}$
	6	Октаэдр	$\text{AuBr}_6^{3-}$ , $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]^+$ , $\text{KAuF}_6$ , (искаженный октаэдр)

<sup>a</sup> Наиболее распространенные состояния.  
<sup>6</sup> ebg — этилендигуанидин.

Для серебра:



Для золота:



Состояния окисления и стереохимия соединений серебра и золота приведены в табл. 30 К 1. Доказательства существования соединений золота(II) отсутствуют (за исключением одного случая, см стр. 485). Стереохимия соединений серебра(I) сильно зависит от природы лигандов, и, несмотря на то что преобладающим является координационное число 2, некоторые лиганды обуславливают координационное число четыре.

### 30.К.1. Элементы

Серебро и золото широко распространены в природе в свободном состоянии, а также в виде сульфидов и арсенидов; серебро также встречается в виде хлорида  $\text{AgCl}$ . Серебро часто находят в местах разработки медных и свинцовых руд. Обычно элементы экстрагируют растворами цианидов на воздухе, а затем для выделения металлов к раствору добавляют цинк. Серебро и золото очищают электролитически.

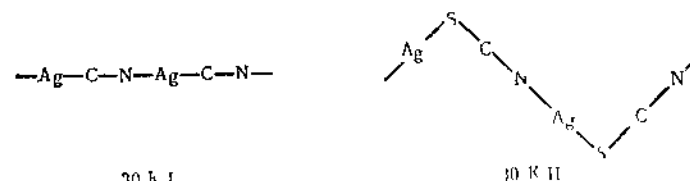
**Серебро** — белый, блестящий, мягкий и ковкий металл. (т. пл.  $961^\circ$ ), обладающий высокой электро- и теплопроводностью. Серебро менее реакционноспособно, чем медь, за исключением взаимодействия с серой и сероводородом, под действием которых поверхность серебра быстро темнеет. Металл растворяется в окисляющих кислотах и в растворах цианидов в присутствии кислорода или перекиси водорода.

**Золото** — мягкий желтый металл (т. пл.  $1063^\circ$ ); из всех элементов оно обладает самой большой тягучестью и ковкостью. По своим химическим свойствам золото инертно и не взаимодействует ни с кислородом, ни с серой. Галогены легко реагируют с золотом; особенно легко реагируют растворы, в которых образуются галогены, например царская водка. Золото растворяется в растворах цианидов в присутствии воздуха или перекиси водорода, образуя  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

Поскольку химические свойства соединений этих элементов сильно отличаются, они будут рассмотрены порознь.

### 30.К.2. Соединения серебра

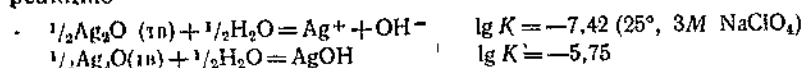
**Соединения серебра(I),  $d^{10}$ .** Одновалентное состояние является типичным и наиболее распространенным состоянием окисления серебра. В водных растворах существует хорошо известными бесцветный ион  $\text{Ag}^+$ ; природа его сольватной оболочки не установлена. В состав солей одновалентного серебра, по-видимому, не входят акво-ионы; практически все соли серебра безводные. Известны хорошо растворимые в воде соли, например  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_3$  и  $\text{AgClO}_4$ , а также несколько довольно плохо растворимых солей типа  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{AgOCOCH}_3$ . Эти соли, как и  $\text{AgNO}_3$ , по-видимому, имеют ионную природу, если судить по расстоянию  $\text{Ag}-\text{O}$  [1]. С другой стороны,  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  построены по типу  $\text{NaCl}$ , но взаимодействие  $\text{Ag}\cdots\text{X}$  носит существенно ковалентный характер, а в соединениях  $\text{AgCN}$  и  $\text{AgSCN}$ , построенных в виде цепей (структуры 30 К.1 и 30.К.11), связи в основном ковалентные.



$\text{Ag}^I$  и  $\text{Au}^I$ , так же как  $\text{Cu}^I$  и  $\text{Hg}^{II}$ , проявляют ярко выраженную склонность к линейной координации (координационное число 2). Было высказано предположение [2], что это обусловлено сравнительно небольшой разницей в энергии между заполненными  $d$ -орбиталями и незаполненными  $s$ -орбиталями ( $4d$ ,  $5s$  для  $\text{Ag}^I$ ), что приводит к значительной гибридизации  $d_{z^2}$ - и  $s$ -орбиталей, как показано на рис. 30.К.1.

Пара электронов, вначале находившаяся на  $d_{z^2}$ -орбитали, занимает орбиталь  $\psi_1$ , создавая область со сравнительно высокой электронной плотностью примерно кольцевой симметрии, от которой лиганды отталкиваются, а также области выше и ниже этого кольца с относительно низкой плотностью электронов: к этим местам лиганды притягиваются. При дальнейшем смешивании  $\psi_2$ - и  $p_z$ -орбиталей могут возникнуть две гибридные орбитали, пригодные для образования двух линейных ковалентных связей.

**Окись серебра.** При добавлении гидроокиси щелочного металла к растворам  $\text{Ag}^+$  выпадает темно-коричневый осадок, который трудно отмыть от ионов щелочного металла. Он отличается сильными основными свойствами и его водная суспензия проявляет щелочную реакцию



а также поглощает из воздуха двуокись углерода, образуя карбонат серебра (I). Окись серебра разлагается при нагревании выше  $\sim 160^\circ$ , в концентрированных щелочных растворах восстанавливается легче, чем в воде; при этом образуется соединение  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ . Взаимодействие суспензии окиси серебра с растворимыми в воде

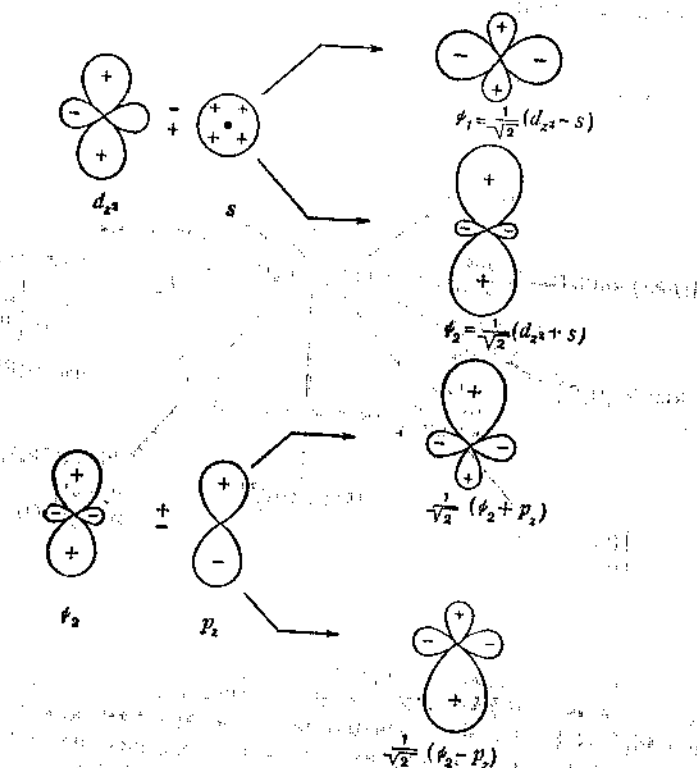


Рис. 30.К.1. Схемы гибридных орбиталей  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , образованных  $d_{z^2}$ - и  $s$ -орбиталями, а также гибридных орбиталей, которые можно образовать из  $\psi_3$  и  $p_z$ -орбиталей. На каждой схеме ось  $z$  направлена вертикально, а истинную форму каждой орбитали можно представить, вращая рисунок вокруг оси  $z$ .

галогенидами является препаративным методом получения гидроксидов, так как галогениды серебра не растворяются в воде.

**Сульфид серебра (I).** При действии сероводорода на растворы солей серебра (I) образуется черный  $\text{Ag}_2\text{S}$ , который из всех соединений серебра обладает наименьшей растворимостью в воде ( $\lg \text{IP} \approx -50$ ). Черный налет, часто покрывающий предметы из серебра, представ-

ляет собой сульфид; сульфид легко восстанавливается при взаимодействии с алюминием в разбавленном растворе карбоната натрия.

**Галогениды одновалентного серебра.**  $\text{AgF}$  получают растворением  $\text{Ag}_2\text{O}$  в водном растворе фтористоводородной кислоты. При выпаривании раствора выделяются кристаллы хорошо растворимого в воде гидрата  $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который обезвоживается при нагревании выше  $40^\circ$ .

Нерастворимые в воде  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  выпадают в осадок при добавлении соответствующих ионов галогенов к растворам  $\text{Ag}^+$ . Интенсивность окраски галогенидов серебра и понижение их растворимости соответствуют ряду  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Хлорид серебра заметно растворяется в концентрированной азотной кислоте, а также в концентрированных растворах соляной кислоты и хлоридов щелочных металлов, в которых образуются хлоро-комплексы. Растворимость  $\text{AgCl}$  в концентрированном растворе  $\text{AgNO}_3$  доказывает образование соединений типа  $\text{Ag}_3\text{Cl}^+$  и  $\text{Ag}_5\text{Cl}^{2+}$  и подтверждает вывод о том, что  $\text{AgCl}$  является слабым электролитом. Он легко растворяется в аммиаке, растворах цианидов и тиоцианатов с образованием комплексных ионов. Аналогичной растворимостью обладает бромид. Йодид очень плохо растворяется в аммиаке и легко в растворах цианидов и тиоцианатов, так как константы образования комплексов с этими лигандами выше, чем в случае  $\text{NH}_3$ .

**Комплексы одновалентного серебра.** Известно множество комплексов серебра как в растворах, так и в твердом состоянии с лигандами, способными образовывать  $\pi$ -связи, и с лигандами, не обладающими такой способностью. Кислород образует слабые координационные связи с серебром, хотя в концентрированных щелочных растворах существует ион  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ . Поскольку наиболее устойчивые комплексы  $\text{Ag}^+$  имеют линейное строение,  $\text{L}-\text{Ag}-\text{L}$ , хелатные лиганды не образуют таких простых ионов, а входят в состав многоядерных комплексных ионов. С монодентатными лигандами известны соединения  $\text{AgL}$ ,  $\text{AgL}_2$ ,  $\text{AgL}_3$  и  $\text{AgL}_4$ , но если константы образования  $K_1$  и  $K_2$  обычно имеют достаточно большую величину, то  $K_3$  и  $K_4$  относительно малы. Следовательно, основной конфигурацией является линейная  $\text{AgL}_2$ . Координационное число серебра сильно зависит от природы лигандов, и многообразие известных комплексов обусловлено способностью иона  $\text{Ag}^+$  образовывать связи за счет гибридных орбиталей  $sp^2$  и  $sp^3$  (помимо рассмотренной выше линейной гибридизации).

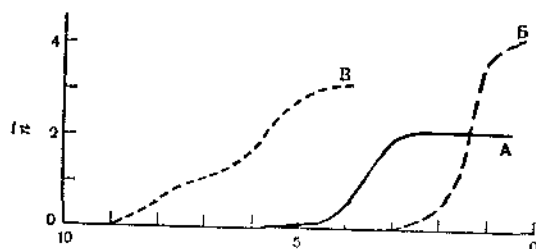
С лигандами, обладающими  $d\pi$ -донорными свойствами, особенно с лигандами, содержащими атомы S, Se, P и As, преимущественно образуются комплексы с координационными числами три и четыре. Константы образования некоторых соединений приведены на рис. 30.К.2 и в табл. 30.К.2.



Таблица 30 К.2

Константы образования некоторых комплексов серебра

Лиганд	$K_{\text{ст.}}$ , л моль <sup>-1</sup>
Перидин	110
Этилендиамин	2340
Аммиак	1740
Хлор	700
Бром	$1,4 \cdot 10^4$
Иод	$1,3 \cdot 10^5$
и $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	$1,4 \cdot 10^5$

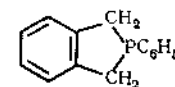
Рис. 30 К.2 Кривые образования комплексов  $\text{Ag}^+$  с лигандами L, относящимися к трем основным классам

A — лиганды с малой способностью к образованию π-связей; B — лиганды со средней способностью к образованию π-связей; В — лиганды со значительной способностью к образованию π-связей.

Все лиганды можно разделить на три основных класса: 1) лиганды с малой способностью к образованию дπ-связей; кривая образования комплексов имеет предельное значение  $\bar{n}=2$  (например,  $\text{NH}_3$  образует только  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  даже при наличии высокой концентрации аммиака); 2) лиганды с ярко выраженной способностью к образованию дπ-связей, на кривой видны перегибы при  $\bar{n}=1$  и  $\bar{n}=3$  (это P, As и I), 3) лиганды со средней способностью к образованию дπ-связей; предельное значение  $\bar{n}=4$ .

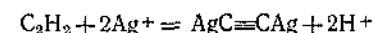
Кристаллические комплексы состава  $[\text{AgL}_4]\text{ClO}_4$  можно получить с фосфинами [3] и с некоторыми фосфитами [4]. Известно также множество комплексов общих формул  $\text{AgL}_2\text{X}$  и  $\text{AgL}_3\text{X}$ . Необычный третичный фосфин 2-фенилфосфиндол (формула 30.К.III) образует с  $\text{Ag}^+$  несколько видов комплексов [5].

Серебро с этилендиамином также дает несколько типов соединений; состав зависит от условий образования, но, по-видимому,  $\text{Ag}^I$  сохраняет координационное число 2 либо в результате появления мостиковой структуры, как в молекуле  $\text{ClAgNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{AgCl}$ , либо за счет полимеризации [6].



30 К.III

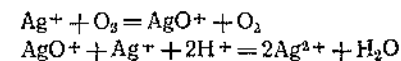
Комплексы с ацетиленами и олефинами. При действии ацетилена на растворы иона  $\text{Ag}^+$  вначале образуется желтый осадок, который затем превращается в белый. Данная реакция обратима



В концентрированных растворах  $\text{AgNO}_3$  можно получить осадок состава  $\text{C}_2\text{Ag}_3\text{NO}_3$ ; не исключено, что здесь образуется π-связь, как и в случае рассмотренных выше комплексов одновалентной меди с ацетиленом. Замещенные ацетилены в присутствии фосфинов могут образовывать комплексы состава  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]\text{AgC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , в которых, по-видимому, имеется π-связь между атомом серебра и тройной связью, как и в ацетилидах  $\text{Au}^I$  (стр. 486).

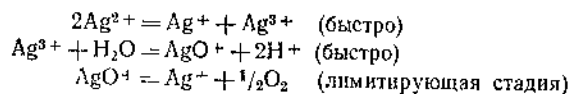
Практически все олефины, а также многие ароматические соединения образуют комплексы с ионом серебра (гл. 28). Даже в тех случаях, когда не удается выделить кристаллические соединения, можно, изучая распределение ионов серебра между водной фазой и органическим растворителем, оценить константу равновесия образования комплекса.

Соединения серебра(II),  $d^9$ . Растворы двухвалентного серебра  $\text{Ag}^{2+}$  в хлорной и азотной кислотах можно получить окислением  $\text{Ag}^I$  озоном. Из кинетических данных следует, что в ходе окисления образуются промежуточные соединения, содержащие  $\text{Ag}^{III}$ :

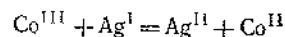


Потенциал пары  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$  в 4 М  $\text{HClO}_4$  составляет +2,00 в, а в 4 М  $\text{HNO}_3$  +1,93 в; это указывает на то, что  $\text{Ag}^{2+}$  является сильным окислителем. Имеются сведения о том, что в растворах, содержащих ионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{ClO}_4^-$ , происходит комплексобразование [7]; так, характер электронного спектра раствора  $\text{HClO}_4$ , содержащего  $\text{Ag}^{2+}$ , зависит от концентрации кислоты. Разложение  $\text{Ag}^{2+}$

в растворах протекает, по-видимому, следующим образом [8]:

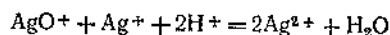


Концентрация  $\text{Ag}^{III}$  в растворах, по-видимому, очень мала. Каталитическое действие иона  $\text{Ag}^+$  в реакциях окисления при помощи иона пероксодисульфата (стр. 407, ч 2) обусловлено образованием промежуточных соединений, содержащих  $\text{Ag}^{2+}$  и (или)  $\text{Ag}^{III}$ . На примере довольно подробно изученной [86] реакции восстановления  $\text{Co}^{III}$  в  $\text{HClO}_4$ , катализируемой ионами  $\text{Ag}^+$ , было показано, что происходит быстрое окисление



с последующим превращением  $\text{Ag}^{II}$ , как описано выше.

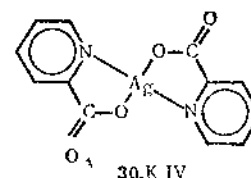
Известно всего два бинарных соединения  $\text{Ag}^{2+}$ : окись  $\text{AgO}$  и фторид  $\text{AgF}_2$ . Окись серебра(II) можно получить окислением  $\text{Ag}_2\text{O}$  ионом пероксодисульфата в щелочной среде при  $\sim 90^\circ$ . Окисление можно проводить в нейтральной или в кислой среде ( $\text{HNO}_3$ ); при этом образуются соединения состава  $\text{Ag}_{14}\text{O}_{16}\text{SO}_4$  или  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  в виде черных осадков, которые разлагаются при кипячении в воде в течение 2—3 час, превращаясь в  $\text{AgO}$ . Черная  $\text{AgO}$  является полупроводником, устойчивым до  $\sim 100^\circ$ ; она растворяется в кислотах с выделением кислорода, но в растворе появляются ионы  $\text{Ag}^{2+}$ . Соединение  $\text{AgO}$  представляет собой сильный окислитель. Поскольку  $\text{AgO}$  диамагнитна, она не содержит  $\text{Ag}^{II}$ , но химические свойства  $\text{AgO}$  убедительно свидетельствуют о том, что она не является и перекисным соединением. Методом дифракции нейтронов удалось установить, что окись серебра(II) отвечает формуле  $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$ , поскольку в решетке имеются два типа атомов серебра: один — с линейной координацией двух атомов кислорода ( $\text{Ag}^I$ ), другой — с плоской квадратной координацией по отношению к кислороду ( $\text{Ag}^{III}$ ). При растворении  $\text{AgO}$  в кислоте образуется  $\text{Ag}^{II}$ , вероятно, в результате следующей реакции:



но в присутствии комплексообразователей в щелочном растворе получают комплексы  $\text{Ag}^{III}$  [9] (см. ниже).

Если нагревать  $\text{AgF}$  с  $\text{F}_2$  или другими фторирующими реагентами, то образуется темно-коричневое кристаллическое вещество  $\text{AgF}_2$ . По-видимому, оно является истинным соединением  $\text{Ag}^{II}$ . Это антиферромагнитное вещество, эффективный момент которого при комнатной температуре сильно занижен по сравнению с чисто спиновым значением для одного неспаренного электрона. Оно является сильным окислителем и сильным фторирующим агентом.

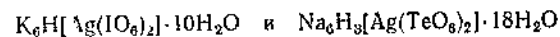
Известно ограниченное число комплексов  $\text{Ag}^{II}$ . При окислении  $\text{Ag}^+$ -ионом пероксодисульфата в присутствии соответствующих лигандов образуются соли пероксодисульфата и комплексных катионов  $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{dipy})_2]^{2+}$  и  $[\text{Ag}(\text{phen})_2]^{2+}$ , окрашенные в желтый или красный цвет. Другие соли с анионами, которые не являются восстановителями, например  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{HSO}_4^-$ , можно получить замещением. Соль  $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$  изоморфна своему аналогу с медью(II); ион  $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$  имеет, по-видимому, квадратное строение. Точно так же биспикиолиновый комплекс (30.K.IV)



изоморфен аналогу с медью(II), относительно которого известно, что он имеет плоское строение с *транс*-расположением колец. Во всех известных случаях для комплексов  $\text{Ag}^{II}$  получены магнитные моменты, равные 1,75—2,2  $\mu_B$ , что согласуется с конфигурацией  $d^7$ , спектры также подтверждают их плоское строение [10a].

**Соединения серебра(III),  $d^8$ .** Анаодное окисление  $\text{Ag}^I$  в щелочных растворах приводит к образованию черного окисла, которому приписывают состав  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Очистить это вещество нелегко, поэтому его состав нельзя считать окончательно установленным, хотя в самых последних работах и высказывалось такое предположение.

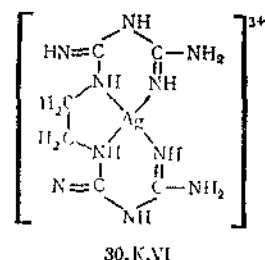
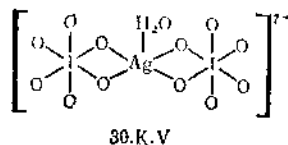
Если смесь галогенидов калия или цезия и галогенидов серебра, взятых в отношении 1 : 1, нагревать в токе фтора, образуются желтые  $\text{KAgF}_4$  и  $\text{CsAgF}_4$ . Это диамагнитные соединения, очень чувствительные к влаге. Комплексы с периодаг- и теллураг-анионами, диамагнитные и окрашенные в желтый цвет, образуются при окислении пероксодисульфатом  $\text{Ag}^+$ -иона в концентрированных щелочных растворах, содержащих ионы периодата или теллурата. Они имеют следующий состав:



Эти соединения являются аналогами соответствующих солей  $\text{Cu}^{III}$ , и по аналогии строение периодат-аниона [9] можно представить формулой 30.K.V, в которой один или больше атомов кислорода, связанных с иодом, могут присоединять протоны, а образующиеся гидроксильные подородными связями присоединяют молекулы воды.

Исключительной устойчивостью отличается комплекс  $\text{Ag}^{III}$  с этилпиридинуридином (30.K.VI), который образуется в виде крас-

ной сернокислой соли при действии водного пероксодисульфата калия в присутствии сульфата этилендибигуанидина на  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Гидроокись, нитрат и перхлорат были получены замещением. Все эти соли диамагнитны и окисляют 2 *э-экв* ионов иода на 1 *э-атом* серебра.



### 30.K.3. Соединения золота

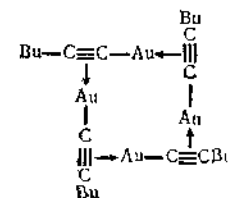
Соединения золота(I),  $d^{10}$ . Химия  $\text{Au}^I$  — это в основном химия комплексных соединений, и в этом отношении она напоминает химию  $\text{Pt}^{II}$ . В водных растворах не существует простых катионов. Ион одновалентного золота  $\text{Au}^+$ , подобно иону  $\text{Cu}^+$ , присутствует лишь в очень небольшой концентрации, и даже  $\text{AuCl}$  разлагается водой с образованием золота и продуктов гидролиза соединений золота(III). Поэтому химия водных растворов  $\text{Au}^I$  представляет собой главным образом химию комплексных анионов, таких, как  $\text{AuCl}_2^-$  или  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . В настоящее время нет данных о существовании каких-либо устойчивых соединений двухвалентного золота, кроме комплексов с дитиомалеонитрилом [106] состава  $[\text{Au}(\text{MNT})_2]^{2-}$  (см. стр. 155).

Окись золота(I) не охарактеризована достаточно надежно. Термическое разложение хлорида трехвалентного золота  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  при  $\sim 185^\circ$  приводит к образованию хлорида золота(I) в виде светло-желтого порошка. Это соединение термически неустойчиво и разлагается водой, но в присутствии хлоридов щелочных металлов превращается в хлороаураты(I). При действии на растворы  $\text{Au}^{III}\text{Cl}_4^-$  иона  $\text{I}^-$  выпадает в осадок нерастворимый в воде иодид одновалентного золота  $\text{AuI}$ . Аналогичным образом, при добавлении цианид-ионов осаждается  $\text{AuCN}$ , который, подобно иодиду, имеет решетку, состоящую из длинных зигзагообразных цепей.

Известно несколько комплексов одновалентного золота, устойчивых в водном растворе; наиболее важными из них являются  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{AuCl}_2^-$  и комплекс с тиосульфатом. Цианидный комплекс отличается большой стабильностью ( $K=4 \cdot 10^{28}$ ); он образуется при взаимо-

действии  $\text{AuCN}$  с избытком цианида или чаще при растворении золота в цианиде щелочного металла на воздухе или в присутствии перекиси водорода. Можно получить кристаллические соединения типа  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , а свободную кислоту  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  можно выделить выпариванием ее растворов. Известно также множество комплексов  $\text{Au}^I$  с замещенными фосфинами, арсинами и сульфидами, а также с окисью углерода. В отличие от комплексов меди(I) и серебра(I), которые имеют полимерное строение и при этом атомы металла сохраняют координационное число четыре, комплексы золота(I) обычно, хотя и не всегда, мономерны. Так, при действии трихлорида фосфора или триалкилфосфинов на  $\text{AuCl}_3$  в эфире происходит восстановление  $\text{Au}^{III}$  с образованием кристаллического соединения  $\text{R}_3\text{PAuCl}$ . Галогениды такого типа могут реагировать обычным путем с натриевыми солями, образуя соединения состава  $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$  [11], содержащие связи металл — металл. Алкилы общей формулы  $\text{R}_3\text{PAuR}'$  известны с давних пор и отличаются большой устойчивостью.

При взаимодействии фенилацетилена или *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$  с растворами восстановленной  $\text{HAuCl}_4$  образуются желтые полимерные вещества. Бутильный комплекс является тетрамером (структура 30.K.VII). При действии на такие комплексы третичных фосфинов или других лигандов образуются мономерные ацилиды типа  $\text{Et}_3\text{PAu}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  [12].



Алкилмеркаптиты золота, а также соединения, выделенные из сульфированных руд, используют для создания золотых покрытий, так как они хорошо растворяются в органических растворителях («жидкое золото») и разлагаются довольно легко при низкой температуре.

Соединения золота(III),  $d^8$ . Соединения трехвалентного золота — это в основном комплексы и сильные окислители:

При добавлении гидроокиси щелочного металла к раствору  $\text{AuCl}_3$  образуется желто-коричневый осадок  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , который можно дегидратировать до коричневой окиси  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Последняя неустойчива выше  $\sim 150^\circ$  и при разложении переходит, по-видимому, в смесь металлического золота и окиси одновалентного золота. Гидроокись золота(III) является слабой кислотой и растворяется

в щелочах с образованием анионов состава  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$  или  $[\text{AuO}_2]^- (\text{aq})$ .

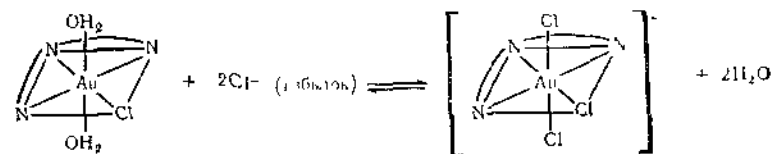
Золото растворяется в трифториде брома, образуя кристаллическую соль  $\text{AuBrF}_6$ , которая, по-видимому, представляет собой  $\text{BrF}_2^+ \text{AuF}_4^-$ . Эта соль разлагается при  $300^\circ$  до кристаллического фторида  $\text{AuF}_3$ , который устойчив до  $\sim 500^\circ$ , но мгновенно разлагается водой.  $\text{AuF}_3$  не изоморфен ни одному из известных трифторидов и, вероятно, построен из плоских элементов  $\text{AuF}_4$ , соединенных в спиральные цепи  $[\text{AuF}_4]$ . Удастся синтезировать также фтороаураты типа  $\text{K}[\text{AuF}_4]$ , в которых Au, по-видимому, находится в центре искаженного октаэдра.

Алорид и бромид золота получают непосредственным взаимодействием элементов при  $\sim 200^\circ$ . Оба соединения димерны как в кристаллическом состоянии (красного цвета), так и в парах. Галогениды растворяются в воде, при этом они частично гидролизуются до соединений типа  $[\text{AuCl}_2\text{OH}]^-$ . В избытке галогеноводородной кислоты образуются ионы  $\text{AuCl}_4^-$  и  $\text{AuBr}_4^-$ . При растворении золота в царской водке получается золотохлористоводородная кислота, которую можно выделить в виде желтых кристаллов состава  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{AuCl}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Хорошо известны соли типа  $\text{KAuCl}_4$ . Безводные галогениды, так же как кислоты, растворяются в органических растворителях, являющихся донорами. Золото(III) можно экстрагировать с высоким коэффициентом распределения из разбавленных водных растворов этилацетатом или диэтиловым эфиром в виде иона  $[\text{AuCl}_2\text{OH}]^-$ , который, по-видимому, образует ионную пару с ионом оксония.

Несмотря на то что координационные числа более 4 в соединениях золота(III) встречаются редко, имеются данные о существовании ионов  $\text{AuBr}_6^{3-}$ ,  $\text{AuBr}_7^{4-}$  и  $\text{Au}_2\text{Br}_6^{4-}$ , которые получаются при взаимодействии иона тетрабромоаурата(III) с  $\text{Br}^-$  в нитробензоле или нитрометане. Известны соли аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  и замещенных анионов типа  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ ; в отличие от иона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , но так же, как в случае соединений Pd и Pt, к указанному аниону не может присоединяться ни одной дополнительной группы  $\text{CN}^-$  [136].

Соли золота(III) и оксо-анионов не отличаются заметной устойчивостью и не представляют большого интереса, однако выделены комплексные сульфаты и нитраты трехвалентного золота, например  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ . Известно много комплексов с координационным числом 4, например  $[\text{AuCl}_2(\text{py})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  и т. д. Золотохлористоводородная кислота реагирует с диэтилентриамином с образованием тетрахлороаурата аммония, а также  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  или  $[\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}]\text{Cl}$  в зависимости от концентрации и значения pH [14]. Было проведено исследование кинетики замещения различных анионов в молекуле  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  по сравнению с кинетикой замещения в плоских комплексах  $\text{Pt}^{II}$ ; оказалось, что аксиальные взаимодействия имеют место и в растворе, например,

тикой замещения в плоских комплексах  $\text{Pt}^{II}$ ; оказалось, что аксиальные взаимодействия имеют место и в растворе, например,



Интерпретация электронных спектров была проведена на основании теории МО.

Интересные комплексы золота(III) были получены при взаимодействии хелатных лигандов типа диамина с тетрахлороауратом(III) натрия в присутствии ионизированного натрия. При этом образуются соединения  $[\text{Au}(\text{diars})_2]\text{I}_2$  и катионы состава  $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{2+}$  и  $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$ . В этих соединениях золото(III) имеет соответственно координационные числа шесть, пять и четыре (структура октаэдра, тригональной бипирамиды и квадрата). В плоской молекуле связи образованы, по-видимому, за счет  $dsp^2$ -орбиталей, в пяти- и шестикордационных комплексах для образования дополнительных связей используются, вероятно, соответственно орбитали  $6p$  и гибридные орбитали  $6p/6d$ . Известны также комплексы с хелатными фосфиновыми лигандами [15].

Алкилы золота относятся к числу первых синтезированных металлоорганических соединений переходных металлов. Известно несколько типов таких соединений, однако наиболее устойчивыми и интересными являются диалкилы состава  $\text{R}_2\text{AuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-, \text{SO}_3^{2-}$  и т. д.). Диалкилы, содержащие ионы галогенов, в растворе являются димерами с галогенными мостиками, а содержащие  $\text{CN}^-$ -группу — тетрамерными, по-видимому, в связи с тем, что цианид-ион не может функционировать в качестве мостиковой группы по типу аналогичных комплексов с окисью углерода.

Диалкилы с ионами  $\text{CN}^-$  построены в виде квадратных фрагментов, связанных мостиковыми группами  $\text{Au} \leftarrow \text{N} \equiv \text{C} \rightarrow \text{Au}$ . Триалкилы типа  $(\text{Me}_3\text{Au})_2\text{en}$  разлагаются под действием третичных фосфинов с образованием комплексов состава  $\text{Me}_3\text{PAuMe}_3$  [16].

## Литература

- Андреева Т. Д., Аналитическая химия рутения.  
Вспомогательный материал в работе содержится очень много сведений о химии рутения, в том числе подробное описание методов синтеза.  
O'Brien J. C., Platinum (Review), 8, 50 (1964); 9, 51 (1965).  
Реакция платинового катализатора с кислородом при высоких температурах.

- Colton R., The Chemistry of Rhenium and Technetium, Interscience-Wiley, London, 1965.
- Colton R., Peacock R. D., Quart. Rev., 16, 299 (1962).
- Обзор по химии технеция.
- Engelhard Industries Technical Bulletin.
- Обзоры, рефераты, статьи и патенты по химии платиновых металлов.
- Griffith W. P. G., Quart. Rev., 19, 254 (1965).
- Обзор по соединениям осмия.
- Halden P., Angew. Chem. (Internat.), 5, 58 (1966).
- Халькогениды второго и третьего рядов переходных элементов.
- Harris C. M., Livingstone S. E., Rev. Pure Appl. Chem., 12, 16 (1962).
- Краткий обзор по химии элементов  $d^8(Ni, Pd, Pt, Au)$ .
- Jamieson W. D., Rare Metal Extraction, Pergamon Press, London, 1963.
- Технология промышленного выделения из руд Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, U и Th.
- McMillan J. A., Chem. Rev., 62, 65 (1962).
- Обширный обзор по высшим состояниям окисления серебра.
- Miller J. R., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 4, 133 (1962).
- Подробное сравнение химии Ni, Pd и Pt с обширной библиографией.
- Pascal's Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris.
- Многотомный справочник включает тома, посвященные элементам второго и третьего ряда переходных элементов; здесь содержатся более поздние, но несколько менее подробные сведения, чем в справочнике Gmelin'a.
- Peacock R. D., The Chemistry of Technetium and Rhenium, Elsevier, London, 1966.
- Platinum Metals Review, Johnson Matthey Ltd., London.
- Обзор по химии, применению, истории и т. д. платиновых металлов, рефераты и патенты.
- Powell A. R., in «Comprehensive Analytical Chemistry», edited by C. L. Wilson; D. W., Wilson, Elsevier, Vol. I, Part C, 1962.
- Подробный обзор по аналитической химии платиновых металлов; содержит много полезных сведений по химии.
- Powell A. R., in «Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry», 4th ed., Longmans, London.
- Общее описание платиновых металлов, в том числе методов их очистки.
- Racette R., J. Chem. Educ., 37, 348 (1960).
- Растворимость и равновесие хлорида серебра.
- Ronser B. W., ed., Rhenium, Elsevier, New York, 1962.
- Монография, посвященная металлу, его выделению, применению и анализу.
- Shukla S. K., Ann. de Chim., 13, 1383 (1961).
- Содержит много ссылок на работы по комплексам родия в водных растворах.
- Соловкин А. С., Цветкова С. В., Усп. химии, 1962, 655.
- Существование иона «цирконила».
- Tribalat S., Rhenium et Technetium, Gauthier Villars, Paris, 1957.
- Walsh T. J., Hausman E. A., in «Treatise on Analytical Chemistry» Interscience-Wiley, Part II, Vol. 8, 1963.
- Распространение, выделение и анализ платиновых металлов; подробное описание физических свойств металлов и другие ценные сведения.
- Wise E. M., ed., Gold: Recovery, Properties and Applications Van Nostrand, New York, 1964.
- Сырье, выделение и металлургия.

## Раздел 30. А.

1. Fischer W., et al., Angew. Chem. (Internat.), 5, 15 (1966).
2. Clark R. J. H., Lewis J., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1962, 2460.
26. Fowles G. W. A., Walton R. A., J. Chem. Soc., 1964, 4330.

3. Maričić S., Strohhal P., Vekšić Z., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 791 (1963).
4. Walters T. N., Chem. and Ind., 1964, 713.
5. Clearfield A., Inorg. Chem., 3, 146 (1964).
6. Clearfield A., Vaughan P. A., Acta Cryst., 9, 555 (1956).
7. Зайцев Л. М., ЖХХ, 9, 1279 (1964).
8. Angstadt R. L., Tyree S. Y., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 917 (1962).
9. Silverton J. V., Hoard J. L., Inorg. Chem., 2, 243 (1963); Cox M., Lewis J., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1964, 6113.
- 10a. Field B. O., Hardy C. J., J. Chem. Soc., 1964, 4428 and references therein.
- 10b. Bagnall K. W., Brown D., du Preez J. G. H., J. Chem. Soc., 1965, 5532.
11. Singer J. D., Cromer D. T., Acta Cryst., 12, 719 (1959).
12. Larson A. C., Cromer D. T., Acta Cryst., 14, 128 (1961).
13. Glen G. L., Silverton J. V., Hoard J. L., Inorg. Chem., 2, 250 (1963).
14. Johnson E. A., Larson E. M., Inorg. Chem., 1, 159 (1962).
15. Intome B. J., Mitrell A. E., Inorg. Chem., 3, 81, (1964); Varga L. P., Hume D. N., Inorg. Chem., 2, 201 (1963).
16. Swaroop B., Flengas S. N., Can. J. Chem., 43, 2115 (1965).
17. Dahl L. F., Chiang I., Seabaugh P. W., Larson E. M., Inorg. Chem., 3, 1236 (1964).

## Раздел 30. Б.

1. Galasso I., Pyle J., Inorg. Chem., 2, 482 (1963); Blasse G., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1191 (1964).
2. Sawaguchi I., Kakuchi A., J. Phys. Soc. Japan, 19, 579 (1964).
3. Nelson W. H., Tobias R. S., Inorg. Chem., 2, 985 (1963).
4. Nelson W. H., Tobias R. S., Inorg. Chem., 3, 653 (1964).
5. Aveston J., Johnson J. S., Inorg. Chem., 3, 1051 (1964).
6. Neumann G., Acta Chem. Scand., 18, 278 (1964).
- 7a. Schafer H., et al., Naturwiss., 51, 241 (1964).
- 7b. Gortsema F. P., Didchenko R., Inorg. Chem., 4, 182 (1965).
8. Keller O. L., Jr., Inorg. Chem., 2, 783 (1963).
9. Packer K. J., Muettterties E. L., J. Am. Chem. Soc., 85, 3035 (1963).
10. Baker A. E., Haendler H. M., Inorg. Chem., 1, 127 (1962).
11. Varga L. P., Freund H., J. Phys. Chem., 66, 21, 187 (1962).
12. Fairbrother F., Grundy K. H., Thompson A., J. Chem. Soc., 1965, 765.
13. Bagnall K. W., Brown D., J. Chem. Soc., 1964, 3021.
14. Braudén C.-I., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., 17, 353 (1963).
15. Copley D. B., Fairbrother F., Thompson A., J. Chem. Soc., 1964, 315; Feenan K., Fowles G. W. A., J. Chem. Soc., 1965, 2449; Clark R. T. H., Kepert D. L., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1965, 2877.
16. Albrutt M., Feenan K., Fowles G. W. A., J. Less Common Metals, 3, 299 (1964).
17. Copley D. B., Fairbrother F., Grundy K. H., Thompson A., J. Less Common Metals, 6, 407 (1964).
- 18a. Kepert D. L., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1965, 2871.
- 18b. Littke W., Brauer G., Z. anorg. Chem., 325, 122 (1963).
19. Schäfer H., Gerken R., Z. anorg. Chem., 317, 705 (1962).
20. Brown D., J. Chem. Soc., 1964, 4944.

- 21 Bagnall K. W., Brown D., Jones P. J., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2396.
- 22 Brixner L. H., Teufer G., *Inorg. Chem.*, **2**, 992 (1963), Bjerke-lung E., Kjekshus A. Z. *anorg. Chem.*, **328**, 235. (1964); Jellinek F., *J. Less Common Metals*, **4**, 9 (1962).
- 23a. Горошенко Я. Г., Андреева М. И., *ЖНХ*, **8**, 505 (1963).
- 23b. Набиванец Б. И., *ЖНХ*, **9**, 590 (1964).
- 24 Muetterties E. L., Wright C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4706 (1965).
- 25 Marinder B.-O., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 707 (1961).
- 26 McCarley R. F. et al., *Inorg. Chem.*, **2**, 540, 547 (1963); **3**, 1232 (1964); **4**, 1482, 1489, 1491 (1965). Seabach G. W., Corbett J. D., *Inorg. Chem.*, **4**, 176 (1965).
- 27 Schafer H. et al., *Z. anorg. Chem.*, **300**, 1 (1959), 311, 134 (1961); **331**, 174 (1964).
- 28 Schafer H., Schnering H. G., *Angew. Chem.*, **76**, 833 (1964). Robin M. B., Kuebler N. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 978 (1965). Schafer H. et al., *J. Less Common Metals*, **8**, 95 (1965).
- 28a. Bauer D., Schnering H. G., Schafer H., *J. Less Common Metals*, **8**, 388 (1965).
- 29 Wentworth R. A. D., Brubaker C. H., Jr., *Inorg. Chem.*, **2**, 551 (1963); **3**, 47 (1964).
- 30 Clark R. J. H. et al., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2865.
- 31 Werner R. P., Filbey A. M., Manastyrsky S. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 298 (1964).
- 32 Keblyk K. A., Dubeck M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1646 (1964).

## Раздел 30.B

1. Spence J. T., Lee J. Y., *Inorg. Chem.*, **4**, 385 (1965).  
Комплексы Мо и ссылки на работы по ферристам, содержащим Мо.
- 2 Kihlberg L., *Arkiv for Kemi*, **21**, 4a (1964). Geberl E., Acker-mann R. J., *Inorg. Chem.*, **5**, 136 (1966).
- 3 McNeill W., Connor L. F., *J. Chem. Phys.*, **36**, 87 (1962). See also Sienko M. J., Morehouse S. M., *Inorg. Chem.*, **2**, 485 (1963).
- 4 Vold A., Kunsmann W. K., Anholt R. I., Ferretti A., *Inorg. Chem.*, **3**, 545 (1964).
- 5 Wildervande J. C., Jellinek F., *Z. anorg. Chem.*, **328**, 309 (1964).  
Статья, подводящая итоги; содержит библиографию.
- 6 Sasvari K., *Acta Cryst.*, **16**, 719 (1964).
- 7 Busey R. H., Keller O. L., Jr., *Chem. Phys.*, **41**, 215 (1964).
- 8 Freedman M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3834 (1959), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 575 (1963).
- 9 Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5345.
- 10 Marzluff W. F., *Inorg. Chem.*, **3**, 395 (1964), Cotton F. A., Elder R. C., *Inorg. Chem.*, **3**, 397 (1964).
- 11 Cotton F. A., Morehouse S. M., Wood J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 1603 (1964).
- 12 Aveston J., Anacker E. W., Johnson J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 735 (1964). Эта работа содержит много ссылок и критику методики эксперимента.
- 13 Aveston J., *Inorg. Chem.*, **3**, 981 (1964).
- 14 Schwarzmänn, *Naturwiss.*, **50**, 519 (1963).
- 15 Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, **4**, 133 (1965).
- 16 Rasmussen P. G., Brubaker C. H., *Inorg. Chem.*, **3**, 977 (1963).
17. Katz S., *Inorg. Chem.*, **3**, 1598 (1964).

- 18 Edwards A. J., Peacock R. D., Small R. W. H., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4488.
19. McCarley R. E., Brown T. M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1232 (1964).
- 20 Schäfer H., Schnering H. G., *Angew. Chem.*, **76**, 833 (1964). See esp Table 7.
- 21 Sheldon J. C., *J. Chem. Soc.* **1964**, 1287.
- 22a. Siepmann R., Schäfer H., *Naturwiss.*, **52**, 345 (1965).
- 22b. Cotton F. A., Curtis N. F., *Inorg. Chem.*, **4**, 241 (1965) and unpublished work.
23. Cotton F. A., Johnson B. F. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 1609 (1964).
- 24a. Mannerskantiz C., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4454.
- 24b. Nyholm R. S. et al., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6570, **1966A**, 16.
- 25 Lewis J., Nyholm R. S., Smith P. W., *J. Chem. Soc.* **1963**, 2592.
- 26a. Stephenson T. A., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2538.
- 26b. Lawton D., Mason R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 921 (1965).
- 27 Carmichael W. M., Edwards D. A., Wallon R. A., *J. Chem. Soc.*, **1966A**, 97.
28. Yoo I. S., Griswold L., Kleinberg J., *Inorg. Chem.*, **4**, 365 (1965).
- 29a. König E., *Inorg. Chem.*, **2**, 1238 (1963).
- 29b. Cl. Beigh A. A., Haight G. P., *Inorg. Chem.*, **1**, 688 (1962).
30. Edwards A. J., Peacock R. D., Said A., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4643; Kennedy C. D., Peacock R. D., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3392.
31. Horner S. M., Tyree S. Y., *Inorg. Chem.*, **1**, 947 (1962).
32. Allen E. A., Feenan K., Fowles G. W. A., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1636.
- 33a. Perumareddi J. R., Mellon Institute, Theoretical Chemistry Preprint, No 19, Dec 1961.
- 33b. Klejnot O. J., *Inorg. Chem.*, **4**, 135 (1965).
34. Brisdon B. I., Wallon R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1101 (1965), *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2274, Bagnall K. W., Brown D., du Preez G. M., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2603, Dickinson R. N. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 1600 (1964).
35. Geichman J. R., Smith E. A., Ogle P. R., *Inorg. Chem.*, **2**, 1012 (1963).
36. Larson M. L., Moore F. W., Abstract 149th A. C. S. Meeting, Detroit, 1965, Edwards D. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **52**, 1198 (1963).
37. Feenan K., Fowles G. W. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 310 (1965).
- 38a. Brown D., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4914.
- 38b. Haight G. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 663, 673 (1962), Gray H. B., Hite C. R., *Inorg. Chem.*, **1**, 363, 831 (1962).
39. Allen J. F., H. M. Neumann, *Inorg. Chem.*, **3**, 1611 (1964).
- 40a. Mitchell P. C. H., Williams R. J. P., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4570, Mitchell, P. C. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963); **26**, 1967 (1964). Funk H., Hesseibart M., Schmeil F., *Z. anorg. Chem.*, **318**, 318 (1962), Edwards D. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 303 (1965).
- 40b. Cotton F. A., Morehouse S. M., *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965), *Inorg. Chem.*, **4**, 922 (1965).
41. Larson M. L., Moore F. M., *Inorg. Chem.*, **2**, 88 (1963).
42. Sievers R. E., Bailar J. C., *Inorg. Chem.*, **1**, 174 (1962), Spence J. T., Peterson E. R., *Inorg. Chem.*, **2**, 277 (1962); Sawyer D. J., McKinnie J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4191 (1960).
43. Allen E. A. et al., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4649.
44. Colton R., Tompkins I. B., Wilson P. W., Aust., *J. Chem.*, **17**, 496 (1964).
45. Kraus H. L., Huber W., *Chem. Ber.*, **94**, 2865 (1961).
46. Cousins M., Green M. L. H., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1567.

## Раздел 30. Г.

1. Safaria G. B. S., Rulfs C. L., Elving P. J., J. Chem. Soc., 1963, 2479
- 2a Tribalat S., Delafosse D., Piolet C., Comptes Rendus, 261, 1008 (1965)
- 2b Longo J. M., Katz L., Ward R., Inorg. Chem., 4, 235 (1965).
- 3a Graore K., Coeffier G., Brenet J., Bull. Soc. Chim., 1962, 361.
- 3b Slauch L. H., Inorg. Chem., 3, 920 (1964)
- 4a Fider M., Penfold B. R., Chem. Comm., 1965, 308
- 4b Lavallo D. I., Steele R. M., Smith W. I., Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 260 (1966)
5. Colton R., Nature, 191, 3, 1 (1962)
- 6 Horner W. W., Collier N. J., Lyce S. Y., Jr., J. Inorg. Chem., 3, 1388 (1964)
- 7a. Brown D., Colton R., J. Chem. Soc., 1964, 714
- 7b Colton R., Martin R. L., Nature, 205, 239 (1965).
8. Colton R., J. Chem. Soc., 1962, 2078.
9. Fergusson J. E., Robinson B. H., Roper W. R., J. Chem. Soc., 1962, 2113
10. Cotton F. A., Lippard S. S., Mague J. T., Inorg. Chem., 4, 508 (1965)
11. Cotton F. A., Mague J. T., Inorg. Chem., 3, 1402 (1964).
12. Cotton F. A., Hass T. E., Inorg. Chem., 3, 10 (1964), Fergusson J. E., et al., J. Chem. Soc., 1965, 5500
13. Rinke K., Schafer H., Angew. Chem. (Internat.), 4, 148 (1965),  $Re_3Cl_6$ , Buchler A., private comm.,  $Re_3Cl_6$  и  $Re_3Br_9$
14. Ипполитов Е. Г., ЖХХ, 7, 485 (1962); Казьмин П. А., ЖСХ, 5, 70 (1964).
15. Bertrand J. A., Cotton F. A., Dollase W. A., Inorg. Chem., 2, 1166 (1963)
16. Cotton F. A., Lippard S. J., Inorg. Chem., 4, 59 (1965)
17. Robinson B. H., Fergusson J. E., J. Chem. Soc., 1964, 5683
18. Fergusson J. E., Penfold B. R., Robinson B. H., Nature, 201, 181 (1964).
19. Cotton F. A., Curtis N. F., Johnson B. F. G., Robinson W. R., Inorg. Chem., 4, 326 (1965).
20. Кузнецов В. Г., Казьмин П. А., ЖСХ, 4, 55 (1963).
21. Cotton F. A., Harris C. H., Inorg. Chem., 4, 330 (1965).
22. Cotton F. A., Bratton W. K., J. Am. Chem. Soc., 87, 921 (1965).
23. Busey R. H., Keller O. L., Jr., J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).
24. Selig H., Maim J. G., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 349 (1963).
25. Kleinkopf G. C., Jeanne M. Schreeve, Inorg. Chem., 3, 607 (1964).
26. Bagnall K. W., Brown D., Colton R., J. Chem. Soc., 1964, 3017
- 27a. Cotton F. A., Lippard S. J., Inorg. Chem., 4, 162 (1965); 5, 9 (1966)
- 27b. Colton R., Austral. J. Chem., 18, 435 (1965)
28. Walter P. H. L., Kleinberg J., Griswold E., Inorg. Chem., 1, 10 (1962).
29. Schwachau K., Herr H., Z. anorg. Chem., 319, 148 (1962).
30. Sen S., Z. anorg. Chem., 333, 160 (1964)
31. Mawby R. J., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., 1962, 4447.
32. Chatt J., Rowe G., J. Chem. Soc., 1962, 4019
33. Eakins J. D., Humphrey D. G., Mellish C. E., J. Chem. Soc., 1963, 6012
- 34a. Cotton F. A., Mague J. T., Inorg. Chem., 3, 1094 (1964).

- 34b. Cotton F. A., Curtis N. F., Robinson R. W., Inorg. Chem., 4, 1696, (1966).
35. Colton R., Levitus R., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1960, 4121.
36. Chatt J., Rowe G., J. Chem. Soc., 1962, 4109
37. Taha F. I. M., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1963, 5406
38. Johnson N. P., Lock C. J. L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 1054.
39. Grove D. E., Johnson N. P., Lock C. J. L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1965, 490
40. Cooper R. L., Green M. L. H., Z. Naturforsch., 19b, 652 (1964); Cooper R. L., Green M. L. H., Moelwyn-Hughes J. T., J. Organometal. Chem., 3, 261 (1965)
41. Freni M., Valenti V., Gazzetta, 91, 1357 (1961)
- 42a. Chatt J., Garforth J. G., Johnson N. P., Rowe G. A., J. Chem. Soc., 1964, 601.
- 42b. Kirkham W. J. et al., J. Chem. Soc., 1965, 550
43. Erlich H. W. W., Owston P. G., J. Chem. Soc., 1963, 4368.
44. Johnson N. P., Taha F. I. M., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 2614
45. Morrow J. C., Acta Cryst., 15, 851 (1962).
46. Murman R. K., Foerster D. R., J. Phys. Chem., 67, 1383 (1964); Beard J. H., Casey J., Murman R. K., Inorg. Chem., 4, 797 (1965).
47. Chatt J., Garforth J. D., Johnson N. P., Rowe G. A., J. Chem. Soc., 1964, 1012
48. Lock C. J. L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 2281.
49. Knox K., Ginsberg A. P., Inorg. Chem., 3, 555 (1964), Abrahams S. C., Ginsberg A. P., Knox K., Inorg. Chem., 3, 528 (1964)
50. Ginsberg A. P., Inorg. Chem., 3, 567 (1964)

## Раздел 30. Д.

1. Spiro M., Ravnö A. B., J. Chem. Soc., 1965, 78.
2. Sutin N., Ann. Rev. Nucl. Sci., 12, 285 (1962); Hurwitz P., Kustin J. K., Inorg. Chem., 3, 823 (1964).
3. Donohue P. C., Katz L., Ward R., Inorg. Chem., 4, 306 (1965).
- 4a. Bartlett N., Rao P. R., Chem. Comm., 1965, 252, Holloway J. H., Rao P. R., Bartlett N., Chem. Comm., 1965, 306.
- 4b. Holloway J. H., Peacock R. D., J. Chem. Soc., 1963, 527, Holloway J. H., Peacock R. D., Small R. W. H., J. Chem. Soc., 1964, 645
5. Bartlett N., Lohmann D. H., J. Chem. Soc., 1964, 619
6. Bartlett N., Rao P. R., Proc. Chem. Soc., 1964, 393
7. Bartlett N., Tha N. K., Trotter J., Proc. Chem. Soc., 1962, 277.
8. Hyde K. R., Hooper E. W., Waters J., Fletcher J. M., J. Less. Common Metals, 8, 428 (1965).
9. Семенов И., Колбин Н. И., ЖХХ, 7, 111 (1962), 6, 638 (1961)
10. Fergusson J. E., Robinson B. H., Roper W. R., J. Chem. Soc., 1962, 2113
- 11a. Bärnighausen H., Handa B. K., J. Less Common Metals, 6, 225 (1964)
- 11b. Broderick K., Moers F., Schnering H. G., Naturwiss., 52, 203 (1965).
- 11c. Broderick K., Thiele G., Schnering H. G., Z. anorg. Chem., 337, 120 (1965).
12. Argue G. R., Banewicz J. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 923 (1963).



## Раздел 30. Е.

- 1 LaPlaca S. J., Ibers J. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 778 (1965).
- 2a Mercer E. E., Buckley R. R., *Inorg. Chem.*, **4**, 1692 (1965).
- 2b Rechnitz G. A., Catherino H. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 112 (1965).
- 3 Lever F. M., Powell A. R., Special Publication № 13, Chemical Society, London, 1959.
- 4a Liu C. F., Liu N. C., Bailar J. C., *Inorg. Chem.*, **3**, 1085 (1964).
- 4b Liu C. F., Liu N. C., Bailar J. C., *Inorg. Chem.*, **3**, 1197 (1964).
- 5 Hartley J. G., Venanzi L. M., *J. Chem. Soc.*, 1962, 182.
- 5a Vogt H. H., Katz J. I., Wiberley S. E., *Inorg. Chem.*, **4**, 1157 (1965).
- 6 Wallace R. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 283 (1961), Scargill et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 161 (1965).
- 7 Mercer L. F., Campbell W. M., Wallace R. M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1018 (1964).
- 8 Simonsen S. H., Mueller M. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 309 (1965).
- 9 Zvjagintsev O. E., Sinitsyn N. M., Pitchkov V. N., *Proc. I. C. C.*, **8**, Springer-Verlag, Vienna, 1964, p. 142.
- 10a Chatt J., Shaw B. L., Field A. E., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3466.
- 10b Chatt J., Davidson J. M., *J. Chem. Soc.*, 1965, 843.
- 10c Stephenson T. E., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. **28** (1966).
- 11 Nicholson J. K., Shaw B. L., *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 282.
- 12 Chatt J., Hayter H., *J. Chem. Soc.*, 1963, 6017.
- 13 Pantani F., *J. Less Common Metals*, **4**, 116 (1962).
- 14 Connick R. E., Fine D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4187 (1960).
- 15 Endicott J. F., Taube H., *Inorg. Am. Chem.*, **4**, 437 (1965).
- 16 Broomhead J. A., Basolo F., Pearson R. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 826 (1964).
- 17 Buckingham D. A., Dwyer F. P., Goodwin H. A., Sargeson A. M., *Aust. J. Chem.*, **17**, 325 (1964).
- 18 Olliff R. W., Odell A. I., *J. Chem. Soc.*, 1964, 2467.
- 19 Miano R. R., Garner C. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 337 (1965).
- 20 Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, 1964, 245.
- 21 Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3249.
- 22 См. ссылки в работе Griffith W. P., *J. Chem. Soc.*, 1965, 3694.
- 23 Watt G. W., McMordie W. C., Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2013 (1965).
- 24 Schaaf R. L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 903 (1963).
- 25 Fletcher J. M., et al., *Nature*, **199**, 1089 (1963).

## Раздел 30. Ж.

1. Pantani F., *Talanta*, **9**, 15 (1962).
2. Chang J. C., Garner C. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 209 (1965).
- 2a Feldman I., Nyholm R. S., Walton E., *J. Chem. Soc.*, 1965, 4724.
- 3 Holloway J. H., Rao P. R., Bartlett N., *Chem. Comm.*, 1965, 306.
- 4 Smidke H. H., *Proc. I. C. C.*, **8**, Abstr. 7A3 (1964); *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **40**, 96 (1964).
- 5 Plumb W., Harris G. M., *Inorg. Chem.*, **3**, 542 (1964).
- 6 Wolsey W. C., Reynolds C. A., Kleinberg J., *Inorg. Chem.*, **2**, 463 (1963).
- 7 Teyssié P., Dauby R., *Polymer Sci., Part B; Polymer Letters*, **2**, 413 (1964).

- 8a. Johnson S. A., Basolo F., *Inorg. Chem.*, **1**, 925 (1962), 6 Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1964, 1224, и Kulasingham G. C., McWhinnie W. R., *J. Chem. Soc.*, 1965, 7145.
9. Rund J. V., Basolo F., Pearson R. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 659 (1964).
- 10 Gillard R. D., Osborn J. A., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1965, 1951, 4107.
11. Figgis B. N., Gillard R. D., Nyholm R. S., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1964, 5189.
- 12 Gillard R. D., Osborn J. A., Stockwell P. B., Wilkinson G., *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 284.
13. Osborn J. A., Wilkinson G., unpublished work.
14. Osborn J. A., Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3168.
- 15 Collman J. P., Blair R. P., Marshall R. L., Slade L., *Inorg. Chem.*, **2**, 576 (1963).
16. Fay R. C., Piper I. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 348 (1964).
17. Chatt J., Johnson N. P., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, 1964, 1625, 2508.
18. Collier J. W., Mann I. G., *J. Chem. Soc.*, 1964, 1815.
19. Hayter R. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 301 (1964).
20. Malatesta L., et al., *J. Chem. Soc.*, 1964, 961, 1965, 6974, Chatt J., Coffey R. S., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, 1965, 7390, Taylor R. S., Young J. F., Wilkinson G., *Inorg. Chem.*, **5**, 26 (1965).
21. Haddad Y. M. Y., Henbest H. B., Husbands Mrs. J., Mitchell T. R., *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 371.
22. Johnson S. A., Hunt H. R., Neumann H. M., *Inorg. Chem.*, **2**, 961 (1963); Stephenson T. A. et al., *J. Chem. Soc.*, 1965, 3632.
23. Billig E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 926 (1964), Davidson A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4580 (1964).
24. Takaki G. T., Fraser R. T. M., *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 116.
25. Lawson D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1965, 1900, Vallarino L. M., *Inorg. Chem.*, **4**, 161 (1965).
26. Heck R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2796 (1964); Vaska J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 679 (1962).
27. Braut A. T., Thorsteinson E. M., Basolo F., *Inorg. Chem.*, **3**, 770 (1964).
28. Vaska J., *Science*, **140**, 800 (1963).
29. LaPlaca S. J., Ibers J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 258 (1965).
30. Nyholm R. S., Vrieze K., *J. Chem. Soc.*, 1965, 5331, 5337.
31. Young J. I., Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1964, 5174.
32. Sacco A., Ugo R., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3274.
33. Bath S. S., Vaska J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3500 (1963).
- 34a. LaPlaca S. J., Ibers J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3501 (1963).
- 34b. Kruck Th., Lang W., *Angew. Chem. (Internat.)*, **4**, 870 (1965).
35. Powell H. M. et al., *Proc. ICCC*, **8**, Abs. 1133 (1964).

## Раздел 30. И.

1. Livingstone S. E., Wheelahan B., *Austral. J. Chem.*, **17**, 219 (1964).
2. Burger K., Dyrssen D., *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1489 (1963).
3. Bailey N. A., Jenkins J. M., Mason R., Shaw B. L., *Chem. Comm.*, 1965, 296, ср. также с квазноктаэдрическим комплексом  $RuCl_2(PPh_3)_3$  на стр. 425.

- 4a. Nakamoto K et al, *Inorg. Chem.*, **4**, 36 (1965)
- 4b. Baddley W. H., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2075 (1964)
5. Stephenson N. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 801 (1962).
6. Wentworth R. A. D., Brubaker C. H., Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 1472 (1964); Lewis J., Long R. F., Oldham C., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6740.
7. Pidcock A., Richards R. E., Venanzi L. M., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 184.
8. Balzani V et al, *Inorg. Chem.*, **4**, 1243 (1965)
9. Adams D. M., Chatt J., Gerratt J., Westland A. D., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 731
- 10a. Parshall G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5367 (1964).
- 10b. Lindsay R. V., Jr., Parshall G. W., Stolberg U. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 658 (1965)
11. Stephenson I. L. et al, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3632
12. Field B. O., Hardy C. J., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4428
13. Miller J. R., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 713 and references therein  
Basu G., Cook G. M., Belford R. L., *Inorg. Chem.*, **3**, 1361 (1964);  
Martin D. S., Lenhart C. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 1368 (1964)
14. Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2835
15. Chatt J., Johnson N. P., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1662.
16. Hayter R. G., Humlec S. F., *Inorg. Chem.*, **2**, 306 (1963); Hayter R. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 301 (1964); Chatt J., Davidson J. M., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2433 and references therein
17. Chatt J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5075 and references therein.  
Eisenberg R., Ibers J. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 773 (1965); see also ref. 285.
- 18a. See, e.g. Rosenvear D. T., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5275.
- 18b. Booth G., Chatt J., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 67.
19. Cross R. J., Clockling F., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5422
20. Levitus R., Raskovan J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1534 (1963).
21. Venanzi L. M. et al, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2771, 5210, 5521, *Angew. Chem.*, (Internat), **3**, 453 (1964)
22. Collier J. W., Mann F. G., Watson D. G., Watson H. R., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1803
- 23a. Westland A. D., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3060
- 23b. Stephenson N. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 791, 797 (1962), Stephenson N. C., Jeffrey G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 173.
24. See, e.g. Harris C. M., Livingstone S. E., Rees I. H., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1505.
25. Cramer R. D., Lindsay R. V., Prewitt C. T., Stolberg U. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 658 (1965).
26. Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5176.
27. Cramer R. D., Jenner E. I., Lindsay R. V., Jr., Stolberg U., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1691 (1963).
- 28a. Lindsay R. V., Parshall G. W., Stolberg U. G., *Inorg. Chem.*, **5**, 109 (1966)
- 28b. Bailar J. C., Itani H., *Inorg. Chem.*, **4**, 1618 (1965).
- 29a. Brubaker C. H., private communication.
- 29b. For references see Lydon J. E., Trafer M. R., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6899.
30. Bartlett N., Lohmann D. H., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 619.
31. Chatt J., Hart F. A., Watson H. R., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2537.
32. Allen A. D., Cook C. D., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218.
33. Chatt J., Shaw B. L., Williams A. A., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3269.

34. Malatesta L., Ugo R., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2080, cf. also, Allen A. D., Cook C. D., *Can. J. Chem.*, **42**, 1063 (1964)
- 35a. Svatos G. F., Flagg T. E., *Inorg. Chem.*, **4**, 422 (1965) Knuck T., Bauer K., *Angew. Chem. (Internat)*, **4**, 521 (1965)
- 35b. Booth G., Chatt J., Chini P., *Chem. Comm.*, **1965**, 639

## Раздел 30.K

1. Long R. E., Marsh R. E., *Acta Cryst.*, **15**, 448 (1962)
2. Orgel L. E., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4186.
3. Cotton F. A., Goodgame D. M., L., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5267.
4. Verkade J. G., Piper L. S., *Inorg. Chem.*, **1**, 453 (1962)
5. Colber J. W., Fox A. R., Minton I. G., Mann F. G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1819
6. Newman G., Powell D. B., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3447
7. Rechnitz G. A., Zamochnick S. B., Ialanti H., 1645 (1964)
8. Kirvin J. B., Peatl D., Proll P. J., Sutcliffe L. H., a) *J. Phys. Chem.*, **67**, 1617 (1963), b) **67**, 2288 (1963).
9. Cohen G. L., Atkinson G., *Inorg. Chem.*, **3**, 1741 (1964).
- 10a. Banerjee R. S., Basu S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 821 (1964)
- 10b. Waters J. H., Gray H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3534 (1965).
11. Kasenally et al, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3407.
12. Coates G. E., Parkin C., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3220.
- 13a. Asprey L. B., Kruse F. H., Jack K. H., Maitland R., *Inorg. Chem.*, **3**, 602 (1964)
- 13b. Smith J. M., Jones L. H., Kressin I. K., Penneman R. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 369 (1965)
14. Baddley W. H., Basolo F., Nolting C. Poe A. J., *Inorg. Chem.*, **2**, 921 (1963), Baddley W. H., Basolo F., *Inorg. Chem.*, **3**, 1087 (1964).
15. Davis M., Mann F. G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3791
16. Coates G. E., Parkin C., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 421.

# 31

## ЛАНТАНИДЫ, СКАНДИЙ И ИТТРИЙ

### 31.1. Введение

Лантаниды (или лантаноиды, как их иногда называют) — это четырнадцать следующих за лантаном элементов, у которых к электронной конфигурации лантана последовательно добавляется четыре

Таблица 31.1

Конфигурация внешних электронов атомов и ионов лантанидов<sup>а,б</sup> и радиусы ионов  $M^{3+}$  в А.

Атом- ный номер	Название элемента	Символ	Электронная конфигурация				Радиус иона $M^{3+}$ , А
			атома	иона $M^{2+}$	иона $M^{3+}$	иона $M^{4+}$	
57	Лантан	La	$5d^1 4f^0 s^2$	—	[Xe]	—	1,074
58	Церий	Ce	$4f^1 4s^2$	—	4f	[Xe]	1,061
59	Прозерий	Pr	$4f^2 4s^2$	—	4f <sup>2</sup>	4f	1,043
60	Неодим	Nd	$4f^3 4s^2$	4f <sup>3</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>2</sup>	0,995
61	Прометий	Pm	$4f^5 4s^2$	—	4f <sup>4</sup>	—	0,979
62	Самарий	Sm	$4f^6 4s^2$	4f <sup>6</sup>	4f <sup>5</sup>	—	0,964
63	Европий	Eu	$4f^7 4s^2$	4f <sup>7</sup>	4f <sup>6</sup>	—	0,950
64	Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 4s^2$	—	4f <sup>7</sup>	—	0,938
65	Тербий	Tb	$4f^8 4s^2$	—	4f <sup>8</sup>	4f <sup>7</sup>	0,923
66	Диспрозий	Dy	$4f^9 4s^2$	—	4f <sup>9</sup>	4f <sup>8</sup>	0,908
67	Гольмий	Ho	$4f^{10} 4s^2$	—	4f <sup>10</sup>	—	0,894
68	Эрбий	Er	$4f^{12} 4s^2$	—	4f <sup>11</sup>	—	0,881
69	Тулий	Tm	$4f^{13} 4s^2$	4f <sup>13</sup>	4f <sup>12</sup>	—	0,869
70	Иттербий	Yb	$4f^{14} 4s^2$	4f <sup>14</sup>	4f <sup>13</sup>	—	0,858
71	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 4s^2$	—	4f <sup>14</sup>	—	0,848

<sup>а</sup> Указаны только электроны валентной оболочки, т. е. внешние по отношению к оболочке [Xe].

<sup>б</sup> Прочерк означает, что устойчивые соединения, содержащие элемент в этом состоянии окисления, неизвестны. Были изучены свойства ионов  $M^{2+}$ , стабилизированных замещением иона  $Ca^{2+}$  в решетке  $CaF_2$ . См. работу: McClellan D. S., Koss Z., J. Chem. Phys., 39, 3251, 1970 (1963).

<sup>в</sup> Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Chem. Soc., 76, 5237 (1954).  
<sup>г</sup> Радиус  $Y^{3+}=88$  А, а  $Sc^{3+}=0,68$  А; Zachariasen W. H., в кн. Seaborg G. T., Katz J. J., «The Actinide Elements», McGraw-Hill, N. Y. (1954).

надцать  $4f$ -электронов. Термин «лантаниды» означает, что эти элементы образуют тесно связанную группу, типичным представителем которой по химическим свойствам является лантан; поэтому часто в нее включают и сам лантан. В табл. 31.1 приведены некоторые основные характеристики атомов и ионов лантанидов.

Химические связи, образуемые этими сильно электроположительными элементами, имеют в основном ионный характер, и их химические свойства определяются размером иона  $M^{3+}$ . Здесь же будет рассмотрен и иттрий, который расположен над лантаном в III группе и образует такой же трехзарядный катион с оболочкой инертного газа. Атомный и ионный радиусы иттрия близки к соответствующим значениям для тербия и диспрозия (этот факт объясняется лантанидным «сжатием», которое будет рассмотрено в дальнейшем). Иттрий обычно встречается в природе вместе с лантанидами, и его соединения напоминают соединения тербия(III) и диспрозия(III).

Самому легкому элементу III группы — скандию присуще только одно состояние окисления —  $Sc^{III}$ ; у иона скандия очень небольшой радиус, не попадающий в область значений ионных радиусов лантанидов, так что, хотя скандий и напоминает другие рассматриваемые здесь элементы, он существенно отличается во многих отношениях и требует отдельного обсуждения.

### 31.2. Распространение

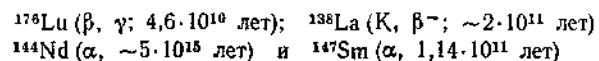
Вначале лантаниды называли редкоземельными элементами из-за того, что они встречаются в смесях окислов (или, как раньше говорили, земель). Однако это не такие уж редкие элементы. Довольно богатые месторождения их имеются в Скандинавии, Индии, СССР и Соединенных Штатах, меньшие запасы их обнаружены и во многих других странах. Лантаниды входят в состав различных минералов; одним из наиболее важных является монацит, который обычно встречается в виде тяжелого темного песка переменного состава. Монацит в основном состоит из ортофосфатов лантанидов, но в нем имеются значительные количества тория (до 30%). Распределение отдельных лантанидов в минералах обычно таково, что La, Ce, Pr и Nd составляют примерно 90%, а иттрий и более тяжелые элементы — остальные 10%. Монацит и другие минералы, содержащие лантаниды в состоянии окисления III, обычно бедны европием, который вследствие своей относительно большой склонности к состоянию II чаще концентрируется в минералах группы кальция. Абсолютное содержание лантанидов в литосфере сравнительно высоко. Ведь даже наименее распространенный из

них, тулий, встречается так же часто, как висмут ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  вес. %), и более распространен, чем As, Cd, Hg или Se, т. е. такие элементы, которые обычно не считаются редкими.

### 31.3. Прометий

Прометий  ${}_{61}\text{Pm}$  встречается в природе лишь в исчезающе малых количествах как продукт самопроизвольного распада урана в урановых рудах. Уже в 1926 г. несколько групп исследователей при помощи оптических и рентгеновских спектров доказали присутствие 61-го элемента в различных лантанидных концентратах. Ученые из Иллинойского университета предложили для него название «иллиний» (Il), а флорентийские ученые — «флоренций» (Fl).

В соответствии с современным представлением об устойчивости ядер очевидно, что все изотопы элемента 61 должны быть нестабильными и претерпевать распад за счет  $\beta^-$ -,  $\beta^+$ -излучения или электронного захвата и иметь малый период полураспада. Хотя следы этого элемента, вероятно, появлялись при бомбардировках в циклотроне и ранее, но достаточное количество изотопа с массой 147 удалось выделить Корнеллу и его сотрудникам в Окридже из продуктов деления урана лишь во время второй мировой войны. Это позволило надежно идентифицировать элемент, которому дали название *прометий*. Сейчас уже установлено существование одиннадцати его изотопов — от  ${}^{141}\text{Pm}$  до  ${}^{151}\text{Pm}$ . Наиболее долгоживущим изотопом является  ${}^{147}\text{Pm}$  (2,64 года); получено несколько миллиграммов розовой соли иона  ${}^{147}\text{Pm}^{3+}$ . Среди других лантанидов также встречается несколько естественных радиоактивных изотопов, а именно



### 31.4. Электронное строение, степень окисления

Положение лантанидов в периодической системе обсуждалось ранее (стр. 11). Электронное строение указано в табл. 31.1, там же приведены электронные конфигурации различных образуемых лантанидами ионов. Не все эти электронные конфигурации установлены с достаточной надежностью вследствие большой сложности электронных спектров этих атомов и ионов, а также из-за трудностей анализа.

Все лантаниды образуют ионы  $\text{M}^{3+}$ . Такие же ионы характерны для Sc и Y, атомы которых имеют конфигурации соответственно  $[\text{Ar}]3d4s^2$  и  $[\text{Kr}]4d5s^2$ .

Некоторые лантаниды встречаются и в других состояниях окисления, хотя эти состояния всегда менее устойчивы, чем состояние, характерное для группы. Наличие состояний окисления II и IV в какой-то мере можно связать с электронным строением, если предположить, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью  $f$ -оболочки обладают особой устойчивостью. Такое же явление (хотя и в меньшей степени) наблюдается в обычных рядах переходных элементов (особенно у  $\text{Mn}^{II}$ ) и для потенциалов ионизации первого короткого периода (ср. рис. 7.1). Так, Sc, Y и La образуют только ионы  $\text{M}^{3+}$ , поскольку удаление у них трех электронов приводит к образованию конфигурации инертного газа. Lu и Gd также образуют только ионы  $\text{M}^{3+}$ , но уже потому, что эти ионы имеют устойчивую конфигурацию  $4f^{14}$  и  $4f^7$  соответственно. В условиях химических реакции все пять перечисленных элементов теряют не менее трех электронов, так как ионы  $\text{M}^{4+}$  и  $\text{M}^{+}$  имели бы значительно больший радиус, чем ионы  $\text{M}^{3+}$ .

Затраты энергии на дополнительную ионизацию двух- или однозарядного иона вполне компенсируются выигрышем в энергии решетки или энергии гидратации солей иона  $\text{M}^{4+}$ , имеющего меньший радиус, чем ионы  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{M}^{+}$ . Наиболее устойчивые ионы  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{M}^{4+}$  образуют элементы, приобретающие при этом конфигурации  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ . Так, церий и тербий приобретают конфигурации  $f^0$  и  $f^7$  соответственно, переходя в состояние окисления IV, тогда как европий и иттербий имеют соответственно конфигурации  $f^7$  и  $f^{14}$  в состоянии окисления II. Эти факты, по-видимому, подтверждают положение, что существование у лантанидов степени окисления, отличной от III, в какой-то мере определяется особой устойчивостью конфигураций  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ . Однако этот аргумент становится менее убедительным, если обратить внимание на то, что самарий и тулий в состоянии  $\text{M}^{2+}$  имеют конфигурации  $f^6$  и  $f^{13}$ , но не образуют ионов  $\text{M}^{+}$ , тогда как празеодим и неодим образуют ионы  $\text{M}^{4+}$  с конфигурациями  $f^1$  и  $f^2$ , но не бывают пяти- и шестивалентны. Как известно, состояния  $\text{Sm}^{II}$ , особенно  $\text{Tm}^{II}$ ,  $\text{Pr}^{IV}$  и  $\text{Nd}^{IV}$  действительно очень неустойчивы, и представление о том, что устойчивость возрастает по мере приближения к конфигурациям  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  вряд ли справедливо; вероятно эти конфигурации реально не достигаются. Существование иона  $\text{Nd}^{2+}$  ( $f^4$ ) и доказательства наличия в кристалле ионов  $\text{Pr}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  приводят к неоспоримому выводу, что хотя конфигурации  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  действительно отличаются особой устойчивостью, но стабильность состояний окисления в не меньшей степени определяется и другими факторами, например термодинамическими и кинетическими.

### 31.5. Лантанидное сжатие

Ранее, при обсуждении третьего ряда переходных элементов было упомянуто лантанидное сжатие, так как оно оказывает существенное влияние на свойства этих элементов. Это явление состоит в том, что размеры атомов и ионов значительно и неуклонно уменьшаются с увеличением атомного номера; таким образом, у лантана радиус наибольший, а у лютеция — наименьший (см. табл. 31.1). Отметим, что радиус  $\text{La}^{3+}$  примерно на 0,18 Å больше, чем  $\text{Y}^{3+}$ , так что если бы не существовало четырнадцати элементов группы лантанидов, то можно было бы ожидать, что ион  $\text{Hf}^{4+}$  имеет радиус на ~0,2 Å больше, чем ион  $\text{Zr}^{4+}$ . Лантанидное сжатие, достигающее ~0,21 Å, почти точно компенсирует этот ожидаемый эффект, и в результате радиусы у  $\text{Hf}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ , как было замечено ранее, практически одинаковы.

Причина этого сжатия та же, что и в случае менее выраженного сжатия у переходных элементов d-группы, а именно неполное экранирование одного электрона другим в той же оболочке. По мере перехода от одного лантанида к другому заряд ядра и число 4f-электронов возрастают на единицу. Вследствие особой формы 4f-орбиталей f-электроны экранируют друг друга в еще меньшей степени, чем d-электроны. С увеличением атомного номера возрастает эффективный заряд ядра, действующий на каждый из 4f-электронов, что вызывает сокращение всей 4f-оболочки. Все эти последовательные сокращения и складываются в общее лантанидное сжатие.

Следует также отметить, что указанное сокращение не совсем регулярно, самое большое сокращение наблюдается при добавлении первых f-электронов, а также, по-видимому, после достижения конфигурации  $f^7$ , т. е. между Tb и Gd. Некоторые химические свойства соединений, образуемых лантанидами, также свидетельствуют о нерегулярности, являющейся следствием изменения ионных радиусов. Так, при элюировании из ионообменных смол нормальная последовательность разделения лантанидов нарушается в случае Gd и Tb, а при экстракции лантанидов из растворов концентрированной азотной кислоты трибутилфосфатом в четыреххлористом углеводе константа распределения для Gd выпадает из общего ряда. Эффект наполовину заполненной оболочки сказывается также на устойчивости комплексов лантанидов с этилендиаминтетрауксусной кислотой.

### 31.6. Магнитные и спектральные свойства

В некоторых отношениях магнитные и спектральные свойства лантанидов существенно отличаются от свойств переходных элементов d-группы. Основная причина этого отличия заключается в том,

что магнитные и спектральные свойства ионов лантанидов определяются 4f-электронами, а 4f-орбитали очень эффективно экранированы от внешних воздействий  $5s^2$ - и  $5p^6$ -оболочками. Поэтому на состояния, возникающие из различных 4f<sup>n</sup>-конфигураций, очень мало влияет координационное окружение; они остаются практически неизменными для данного иона во всех его соединениях.

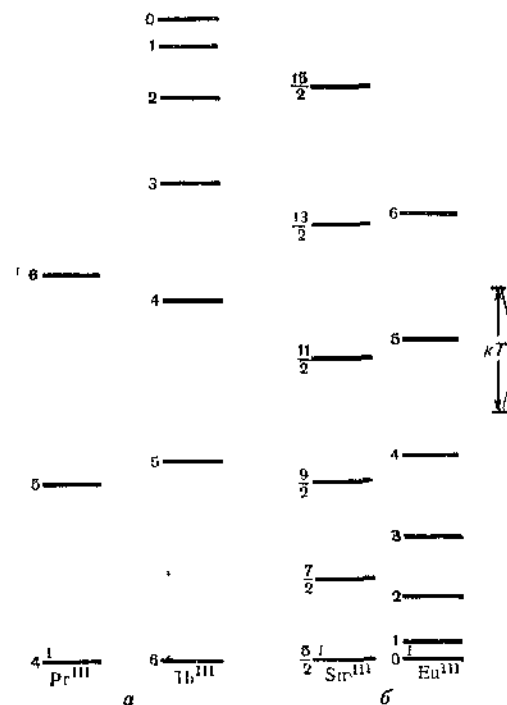


Рис. 31.1. J-Состояния некоторых трехвалентных лантанидов. а — два случая, когда расстояния между J-уровнями превышают  $kT$ ; б — два случая, когда эти расстояния сравнимы с  $kT$  или меньше.

Состояния, возникающие из 4f<sup>n</sup>-конфигураций, задаются в достаточно хорошем приближении схемой Расселла — Саундерса. Кроме того, константы спин-орбитального взаимодействия для них очень велики (порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому основное состояние ионов лантанидов (за немногими исключениями) характеризуется только одним строго определенным значением полного углового момента J. Энергетический уровень следующего низшего J-состояния лежит выше — в несколько раз больше, чем величина  $kT$  (при обычных температурах  $kT$  равно  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ ), и потому он практи-

чески не заселен (рис. 31.1, а). Таким образом, восприимчивость и магнитный момент можно описать формулами, учитывающими лишь одно состояние с определенным значением  $J$ , и понятно, что расчеты дают результаты, находящиеся (за двумя исключениями) в очень хорошем соответствии с экспериментальными значениями (рис. 31.2). Только для  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  первое возбужденное состояние с другим  $J$  достаточно близко к основному (рис. 31.1, б). Это состояние (а в случае  $\text{Eu}^{3+}$  даже второе и третье возбужденные состояния) заселено в значительной мере уже при обычных температурах.

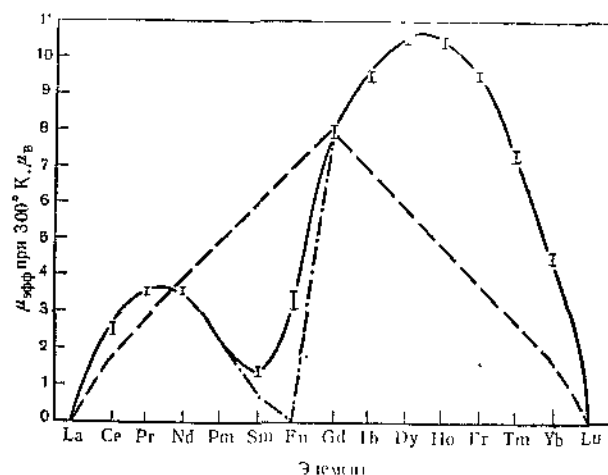


Рис. 31.2. Экспериментальные и вычисленные значения эффективных магнитных моментов ионов лантанидов типа  $M^{3+}$  при  $300^\circ \text{K}$ .

1 — пределы экспериментальных значений; — значения, рассчитанные для соответствующих основных  $J$  состояний и учитывающие аномалии для  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$ ; - - - значения, вычисленные без учета аномалий для  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$ ; — — — значения, рассчитанные на основе чисто спиновых значений.

Поскольку значения  $J$  для этих возбужденных состояний больше, чем для основного, то истинные значения магнитных моментов выше значений, вычисленных при учете лишь одних основных состояний. Если же принять во внимание заселенность возбужденных уровней, то можно получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом (рис. 31.2).

Следует отметить, что магнитные свойства, определяемые значениями  $J$ , качественно отличаются от свойств, связанных со значениями  $S$ , т. е. от «чисто спиновых» свойств. Тем не менее для многих переходных элементов магнитные моменты можно предсказать с достаточно хорошим приближением, исходя из чисто спиновых значений; но лишь в случае  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ -конфигураций, не имеющих

углового орбитального момента ( $J=S$ ), оба подхода приводят к совершенно одинаковому результату. У лантанидов воздействие внешнего поля не приводит ни к значительному расщеплению термов свободных ионов, ни к гашению орбитального углового момента.

Из-за того что  $f$ -орбитали так хорошо защищены от внешних воздействий, различные состояния, возникающие из  $f^n$ -конфигураций, расщепляются во внешнем поле не более чем на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, если имеется  $f-f$ -электронный переход с одного  $J$ -уровня конфигурации  $f^n$  на другой  $J$ -уровень этой же конфигурации, то наблюдаемая полоса поглощения будет очень узкой. Эти полосы напоминают полосы, соответствующие переходам в свободных атомах, и резко отличаются от полос  $d-d$ -переходов. По сути дела, все полосы поглощения ионов лантанидов в видимой и ближней УФ-областях спектра имеют характер линий. Однако в некоторых случаях встречаются и достаточно широкие полосы; их следует отнести к переходам, в которых  $f$ -электрон возбуждается на  $d$ -,  $s$ - или  $p$ -уровень. Поскольку эти верхние уровни очень сильно уширяются внешним полем, ширину полос поглощения, соответствующих этим переходам, можно объяснить шириной верхних уровней.

В случае лигандов, обладающих восстановительными свойствами, наблюдаемое уширение полос [1] может быть обусловлено переносом заряда от лиганда к металлу.

В табл. 31.2 суммированы электронные состояния и окраска ионов  $M^{3+}$ . Следует обратить внимание на другой порядок их расположения, который подчеркивает тот факт, что последовательное изменение цвета в ряду  $\text{La}-\text{Gd}$  случайно повторяется в ряду  $\text{Lu}-\text{Gd}$ . Поскольку окраска обусловлена  $f-f$ -переходом, она, как и следует из предыдущих рассуждений, не зависит от координационного окружения.

Таблица 31.2

Основные электронные состояния и окраска ионов  $M^{3+}$

Ион	Основное состояние	Цвет	Ион	Основное состояние
La	$1S_0$	Бесцветный	Lu	$1S_0$
Ce	$2F_{5/2}$	То же	Yb	$2F_{7/2}$
Pr	$3H_4$	Зеленый	Tm	$3H_6$
Nd	$4I_{9/2}$	Красноватый	Er	$4I_{15/2}$
Pm	$5I_4$	Ярко-розовый, желтый	Ho	$6I_8$
Sm	$6H_{5/2}$	Желтый	Dy	$6H_{15/2}$
Eu	$7F_0$	Бледно-розовый	Tb	$7F_6$
Gd	$8S_{7/2}$	Бесцветный	Gd	$8S_{7/2}$

## 31.7. Металлы

Самые легкие металлы из лантанидов (La, Ce, Pr, Nd, Gd) получают восстановлением их трихлоридов кальцием при температурах от 1000° и выше. Для получения остальных металлов (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, а также Y) используют трифториды, так как хлориды слишком летучи. Рm получают восстановлением  $PmF_3$  металлическим литием. Трихлориды Eu, Sm и Yb восстанавливаются кальцием только до диоксидов; металлы же можно получить восстановлением полутвердых окислов  $M_2O_3$  лантаном при высоких температурах.

Металлы имеют серебристо-белый цвет и очень реакционноспособны. На воздухе они быстро тускнеют и легко горят, превращаясь в окислы типа  $M_2O_3$  (за исключением Ce, который образует  $CeO_2$ ). Иттрий вполне устойчив на воздухе даже при температуре до 1000° вследствие образования на его поверхности защитной окисной пленки [2]. Металлы реагируют с водородом, выделяя тепло, хотя для того, чтобы эта реакция началась, часто необходим подогрев до 300—400°. В результате образуются фазы  $MH_2$  и  $MH_3$ , которые обычно имеют дефектную решетку и термически достаточно устойчивы, в некоторых случаях до температур 900°. Фазы  $MH_2$  построены по типу флюорита и имеют солеобразный характер. Они мало похожи на гидриды переходных металлов и в большей степени напоминают ионные соединения. Они легко реагируют с кислородом, водой, а с  $NH_3$  при 800° образуют нитриды [3а].

Металлы так же легко реагируют с углеродом, кремнием, фосфором, серой, галогенами и другими неметаллами при повышенных температурах. Все они непосредственно взаимодействуют с водой, выделяя водород (медленно на холоду, быстро при нагревании). Высокие значения стандартных потенциалов подтверждают их электроположительный характер (см. табл. 31.3)

Таблица 31.3

Стандартные потенциалы лантанидов

Элемент	$E^\circ, \text{в}$	Элемент	$E^\circ, \text{в}$
La	—2,52	Tb	—2,39
Ce	—2,48	(Y)	—2,37
Pr	—2,47	Dy	—2,35
Nd	—2,44	Ho	—2,32
Pm	—2,42	Er	—2,30
Sm	—2,41	Tm	—2,28
Eu	—2,41	Yb	—2,27
Gd	—2,40	Lu	—2,25
		(Sc)	—1,88

Атомные объемы, плотности и некоторые другие свойства металлов изменяются постепенно; исключениями являются Eu и Yb и иногда Sm и Tm. На рис. 31.3 приведены диаграммы изменения атомных объемов и теплот испарения. Отклонения наблюдаются как раз у тех лантанидов, которые проявляют наибольшую склонность к существованию в двухвалентном состоянии. Вероятно, эти элементы способны отдавать в зону проводимости только два электрона, при

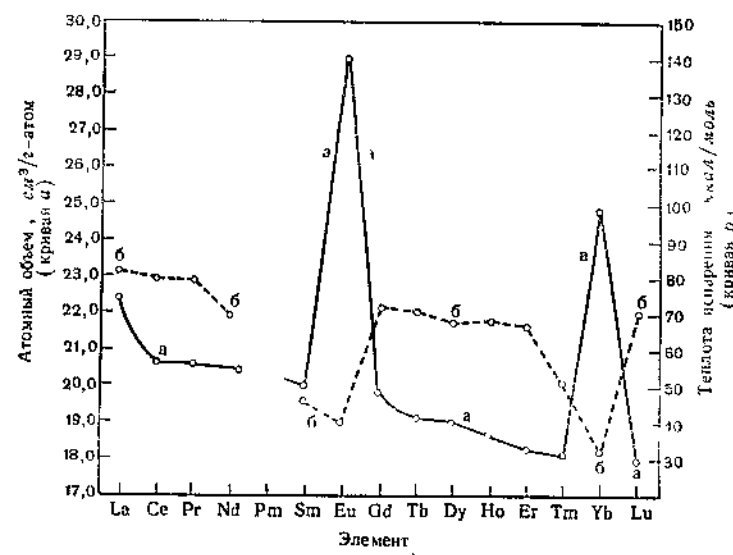


Рис. 31.3. Атомные объемы (кривая а) и теплоты испарения (кривая б) металлов группы лантанидов.

этом у них возникает остов большего радиуса, что понижает способность к образованию связей.

Металлические Eu и Yb растворяются в жидком аммиаке при —78° с образованием характерных синих растворов (ср. со свойствами щелочных и щелочноземельных элементов); Sm в этих же условиях не растворяется [36].

## ХИМИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ И ИТРИЯ

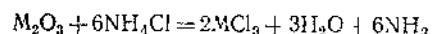
## 31.8. Общие химические свойства

Трехвалентное состояние характерно для всех лантанидов. Они образуют окисы типа  $M_2O_3$ , напоминающие окисы группы Ca, Sr, Ba, и поглощают из воздуха двуокись углерода и воду, превращаясь



соответственно в карбонаты и гидроокиси. *Гидроокиси* типа  $M(OH)_3$  представляют собой вполне определенные соединения, а не просто гидратированные окислы; они имеют гексагональную структуру. Основность гидроокисей понижается с увеличением атомного номера, как и следует ожидать, исходя из уменьшения ионного радиуса. Гидроокиси можно осадить из водного раствора аммиаком или разбавленными щелочами в виде студенистого осадка. Они не амфотерны.

Среди *галогенидов* этих элементов наиболее важны фториды вследствие своей низкой растворимости. При добавлении плавиковой кислоты или фторид-ионов осаждаются фториды лантанидов, даже из 3М растворов азотной кислоты, что является характерной аналитической пробой на ионы лантанидов. Фториды, особенно тяжелых лантанидов, плохо растворяются в избытке HF вследствие образования комплексов. Их можно вновь растворить в 3М азотной кислоте, насыщенной борной кислотой, которая удаляет ионы  $F^-$  в виде  $BF_4^-$ . Хлориды растворимы в воде, из которой они кристаллизуются в виде гидратов. Из этих гидратов нельзя получить безводные соли, потому что при нагревании они легче отдают HCl, чем воду; при этом образуются оксохлориды  $MOCl$  (скандий и церий, однако образуют при этом  $Sc_2O_3$  и  $CeO_2$ ). Безводные хлориды лучше всего получать нагреванием оксидов (или оксалатов и т. д.) с хлоридом аммония при  $\sim 300^\circ$



Бромиды и иодиды лантанидов по своим свойствам напоминают хлориды.

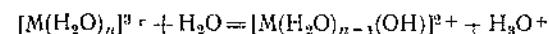
Известны соли, образуемые лантанидами с большинством *кислородсодержащих кислот*, — сульфаты, нитраты, перхлораты, броматы и т. д. Они, как правило, хорошо растворимы в воде и кристаллизуются в виде гидратов. Карбонаты, фосфаты и оксалаты нерастворимы; осаждение оксалатов из растворов разбавленной азотной кислоты является количественным и достаточно специфичным методом отделения лантанидов. После прокалывания оксалатов до оксидов лантаниды можно определить весовым методом. Порядок выпадения оксалатов определяется условиями осаждения [4]. В азотно-кислых растворах оксалаты существуют главным образом в виде кислого оксалат-аниона  $NOx^-$ . Ион аммония образует с ним двойные соли  $NH_4Mox_2 \cdot yH_2O$  ( $y=1$  или 3). В нейтральных растворах оксалат аммония образует простые оксалаты с легкими лантанидами, но смешанные с тяжелыми. Промывание двойных солей 0,1 н. азотной кислотой приводит к образованию простых оксалатов.

Двойные соли встречаются очень часто; наиболее важными являются двойные нитраты и двойные сульфаты, такие, как  $2M(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ ;  $M(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$  и  $M_2(SO_4)_3 \cdot$

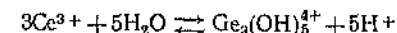
$3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ . По растворимости двойные сульфаты последнего типа можно подразделить примерно на два класса: на группу церия (La—Eu) и группу иттрия (Gd—Lu и Y). Сульфаты группы церия лишь умеренно растворимы в сульфате натрия, тогда как сульфаты группы иттрия растворимы в нем очень хорошо. Таким образом, все элементы группы лантанидов можно довольно быстро разделить на два основных класса. Для дальнейшего разделения в прошлом использовали различные двойные нитраты, применяя метод фракционированной кристаллизации.

Лантаниды образуют многие соединения определенного постоянного состава не только с кислородом и галогенами, но и с другими неметаллами и металлоидами.

Общий метод получения всех этих соединений заключается в непосредственном взаимодействии элементов при повышенных температурах. Так получают сульфиды  $M_2S_3$  (за исключением европия), селениды  $M_2Se_3$  и оксосульфиды  $M_2O_2S$ . Нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды и висмутиды (MN, MP, MAs, MSb, MBi) кристаллизуются по типу NaCl. Хорошо охарактеризованы также бориды типа  $MB_6$  и  $MB_4$  и различные карбиды, а также упоминавшиеся выше гидридные фазы  $MH_2$  и  $MH_3$ . Однако между лантанидами имеются и некоторые различия; так, карбид  $M_4C$  для M La, Ce, Pr и Nd образует решетку с кубической плотной упаковкой, а для группы элементов от Sm до Lu эта решетка дефицитна по углероду. Подобные же структурные изменения в середине ряда наблюдаются у галогенидов. Иодиды элементов начала ряда лантанидов имеют орторомбическую решетку, а в конце ряда — гексагональную. Аналогичные изменения наблюдаются и для трибромидов элементов ряда актинидов, а  $NpBr_3$  обычно образует две модификации [5]. Гидратированные ионы  $M^{3+}$  частично гидролизуются по схеме



Склонность к гидролизу увеличивается при возрастании атомного номера, как это и следует ожидать, исходя из уменьшения радиусов. Скандий и иттрий в одинаковой мере [6] образуют преимущественно ионы  $MOH^{2+}$  и  $M_2(OH)_2^{4+}$ . Однако в случае  $Ce^{3+}$  только 1% ионов металла [7] гидролизуются без образования осадка, поэтому основное равновесие здесь, по-видимому, имеет вид



По сравнению с переходными элементами d-группы лантаниды образуют мало комплексов, и это в основном комплексы с кислородсодержащими соединениями. Это объясняется, вероятно, отчасти неспособностью внутренних f-орбиталей к гибридизации, которая могла бы привести к образованию прочных ковалентных связей, а также и тем, что ионы лантанидов значительно больше по размеру

(радиусы 0,85—1,06 Å), чем ионы переходных элементов (например,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , радиусы которых равны 0,60—0,65 Å), что уменьшает электростатическое притяжение. К числу стабильных и широко распространенных комплексов, имеющих большое значение, относятся лишь комплексы с хелатными лигандами.

$\beta$ -Дикетоны, например ацетилацетон, дибензонилметан и теноилтрифторацетон, образуют комплексы состава  $\text{M}(\beta\text{-дикетонат})_3$ , которые обычно кристаллизуются с молекулами растворителя, что указывает на координационное число больше шести. Лантаниды также можно экстрагировать из водных растворов органическими растворителями, содержащими некоторые комплексообразующие агенты, например трибутилфосфат, в присутствии концентрированной соляной кислоты. Комплексы, растворимые в воде, образуются с такими хелатными лигандами, как органические кислоты типа винной или лимонной и различные аминокислоты типа  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$  и этилендиаминтетрауксусной кислоты. Хотя некоторые комплексы являются, по-видимому, октаэдрическими, были обнаружены и более высокие координационные числа, например в  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$  и в некоторых других 8-, 9- и 10-координационных соединениях [8]. Примерами [9а] являются анионы типа  $[\text{Eu}(\text{асас})_4]^-$  и  $[\text{La}(\text{ОН})_4 \cdot \text{ЭДТК}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Нерастворимость трополонатов некоторых лантанидов также наводит на мысль об образовании мостиковых структур с координационными числами более шести; даже скандий образует восьмикоординационный трополонат-ион  $\text{ScT}_7^-$  [9в].

Поскольку лантаниды сильно электроположительны, у них почти совсем не наблюдается склонности к образованию комплексов с  $\pi$ -лигандами. Однако 1,10-фенантролин образует комплексы типа  $[\text{phen}_3\text{MCl}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$  и  $[\text{phen}_3\text{M}(\text{SCN})_2]$ , нерастворимые в органических растворителях и разлагающиеся водой [10]; из спиртовых растворов хлоридов и нитратов были выделены также комплексы с дипиридиллом  $[(\text{dipy})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]$ . Некоторые из этих хелатов флуоресцируют [9б], особенно хелаты, содержащие анион тетра(β-кетоноят) типа  $[\text{Eu}(\text{PhCOCHCORPh})_4]^-$ , или люминесцируют; они могут оказаться пригодными при изготовлении лазеров. Ванадат иттрия, активированный европием, используют в качестве красного фосфора в трубках для цветного телевидения.

Исследования таких хелатов, как 2-пикколилиминоуксусная кислота, привели к выводу [11], что сродство этих N-доноров к металлу примерно сравнимо со сродством иона  $\text{OH}^-$ .

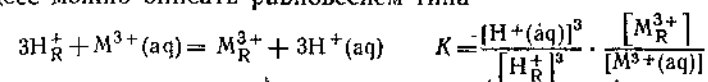
Единственным примером комплексов с серусодержащими лигандами являются легко гидролизующиеся трис(дитиокарбаматы).

К числу *нульвалентных соединений* принадлежат лишь трис(дипиридилы) скандия и иттрия, получающиеся при восстановлении соответствующих хлоридов литием в тетрагидрофуране [12].

Органические соединения этих элементов неизвестны, за исключением термически очень устойчивых, но чувствительных к воздуху циклопентадиенилов  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MCl}_2 \cdot 3\text{THF}$  и  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MCNC}_6\text{H}_{11}$  [13]. Это ионные соединения с магнитным моментом, равным моменту самих ионов  $\text{M}^{3+}$ . Хотя они и возгоняются в вакууме при  $\sim 200^\circ$ , вероятно, в виде молекул, структура их неизвестна. Двухвалентные соединения имеются лишь у Eu и Yb.

### 31.9. Разделение лантанидов

До появления ионообменной техники разделение редких земель было чрезвычайно трудоемким даже в малых количествах. В течение многих лет для разделения использовали лишь фракционированную кристаллизацию, проводимую обычно в виде выделения двойных сульфатов, фракционированного осаждения или фракционированного разложения; позднее к ним добавили процедуру удаления церия в виде  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , а европия, самария и иттербия — в двухвалентном состоянии. Все эти методики (за исключением особых случаев, например удаления европия) сейчас совершенно вытеснены разделением при помощи ионообменных смол. Хотя химические свойства всех лантанидов в состоянии окисления III почти одинаковы, имеются все же небольшие количественные различия, которые носят систематический характер при переходе от La к Lu (Y занимает место приблизительно между Dy и Ho). Ионообменное разделение основано на том, что постепенное уменьшение радиуса иона и следующее отсюда понижение основности приводит к постепенному упрочению связи с лигандами (по мере возрастания атомного номера). Первым следствием этого является то, что радиусы *гидратированных* ионов лантанидов  $\text{M}^{3+}$  увеличиваются с возрастанием атомного номера. Поскольку в основе прочности связывания катионов с анионными группами обменных смол лежит, по-видимому, электростатическое притяжение гидратированного катиона к отрицательной группе, то оказывается, что чем больше радиус гидратированного иона, тем менее прочно он будет связываться. Таким образом, уже один этот эффект может быть причиной разделения ионов лантанидов  $\text{M}^{\text{III}}$ . Если медленно пропускать раствор, содержащий некоторые из этих ионов, через колонну с катионообменной смолой, то самые тяжелые ионы будут проходить через нее первыми. Этот процесс можно описать равновесием типа



где  $\text{H}_R^+$  и  $\text{M}_R^{3+}$  — соответственно ионы водорода и лантанида, связанные со смолой; константа уменьшается с увеличением атом-

ного номера лантанида вследствие уменьшения отношения  $[M_R^{3+}]/[M^{3+}(aq)]$ . Степень разделения, которая осуществима за счет различий во взаимодействии гидратированных катионов с обменной смолой, можно существенно улучшить при использовании комплексообразующих агентов при соответствующих значениях pH. Для этой цели пригодны этилендиаминтетрауксусная кислота и ряд других органических окси- и аминокислот, но в лабораторной практике удобными элюентами являются цитраты при pH 2,8—3,4.

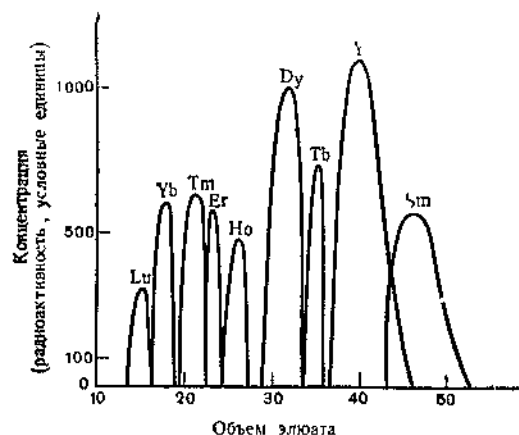


Рис 31.4 Типичная кривая элюирования ионов лантанидов на колонне со смолой дауэкс-50 с использованием буферного раствора цитрата аммония в качестве элюата. Объем элюата задается числом пробирок с образцом в коллекторе фракций. Концентрацию измеряют счетчиком радиоактивности.

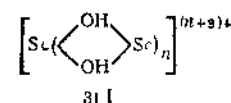
Лантаниды вводят в колонку в виде раствора хлоридов. Более тяжелый из двух лантанидов имеет меньший ионный радиус и за счет этого больший радиус гидратированного иона. Такой ион слабее удерживается смолой, но дает более прочные комплексы и поэтому легче переходит в водную фазу. На рис. 31.4 приведены типичные кривые элюирования на катионообменных смолах. Более подробное обсуждение методики ионного обмена как для лантанидов, так и для актинидов приведено на стр. 566. В промышленности при помощи ионного обмена на колоннах разделяют килограммовые количества лантанидов, достигая высокой степени чистоты.

Нитрат церия(IV) и нитраты других четырехвалентных лантанидов, например Zr, Th и Pu, легко экстрагируются из азотнокислых растворов трибутилфосфатом в керосине или в другом инертном растворителе и таким образом могут быть легко отделены от трехвалентных ионов лантанидов. Однако нитраты трехвалентных лантанидов тоже можно экстрагировать при определенных условиях

с помощью различных сложных фосфорных эфиров или кислот. Способность к экстракции в данных условиях возрастает с увеличением атомного номера; она выше в сильных кислотах или при более высоких концентрациях нитратов.

### ХИМИЯ СКАНДИЯ

Скандий, имеющий электронную конфигурацию  $[Ar]3d^4s^2$ , является аналогом алюминия, но проявляет значительно более основные свойства. Во многих отношениях он очень напоминает иттрий и лантаниды, хотя за счет меньшего радиуса ион скандия(III) ( $\sim 0,7$  А по сравнению с интервалом 0,85—1,06 А для иттрия и лантанидов) заметно отличается от них. Скандий не является редким элементом и встречается в природе столь же часто, как мышьяк, и вдвое чаще, чем бор, но химия его изучена еще мало. Это вызвано частично отсутствием богатых месторождений этого элемента, а также существовавшей до недавнего времени трудностью получения его в чистом виде. Скандий встречается лишь в состоянии окисления III и образует окись  $Sc_2O_3$ , галогениды  $ScX_3$  и оксогалогениды  $ScOX$ , а также многочисленные соли кислородсодержащих кислот. Вопрос о том, встречается ли скандий в состоянии окисления II, изучен достаточно хорошо; исследования привели к отрицательному выводу. Поскольку ион скандия меньше по размерам, чем ионы лантанидов, склонность к гидролизу у него выражена в большей степени. Показано, что он существует в виде полимеров типа 31.1



длина цепи которых увеличивается с ростом значения pH. Поскольку скандий близок по своим свойствам как к алюминию, так и к первому ряду переходных элементов, то следует ожидать, что он образует комплексы гораздо легче, чем лантаниды. Так, при добавлении ионов  $Cl^-$  к растворам скандия в хлорной кислоте образуются комплексы типа  $ScCl_2^+$  и  $ScCl_2^{2+}$  [14]. Существенные различия между химическими свойствами скандия и трехвалентных лантанидов сводятся к следующему:

1. Скандий образует двойные сульфаты типа  $K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , совершенно нерастворимые в растворе  $K_2SO_4$ . Его можно также осадить в виде двойного фторида калия, двойного тартрата аммония или кислого динатрийфосфата.

2. В присутствии тиоцианат-иона он образует желтый тиоцианат  $Sc(NCS)_3$ , который можно экстрагировать эфиром.

3. В отличие от аналогичных комплексов лантанидов, теноилтрифторацетоновый комплекс скандия можно перевести из водного раствора при pH 1,5—2,0 в бензольный раствор, содержащий избыток теноилтрифторацетона. Скандий в виде хелата с оксихонолином можно также количественно перевести в хлороформ при однократном экстрагировании. Ацетилацетонат скандия возгоняется при  $\sim 200^\circ$ , в то время как ацетилацетонаты лантанидов в аналогичных условиях разлагаются.

4. Скандий, по видимому, не образует гидроокисей определенного состава, но дает гидратированную окись  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; известна также гидратированная окись определенного состава, а именно  $\text{ScO}(\text{OH})$ , которая по структуре аналогична  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Эта «гидроокись» легко растворяется в концентрированном  $\text{NaOH}$ , а из полученного раствора кристаллизуется  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; при концентрациях  $\text{NaOH}$  менее 8 М этот комплекс гидролизует. Окись скандия более основна, чем окись алюминия, но менее основна, чем окислы лантанидов. Если окись скандия нагревать вместе с  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{O}$ , то образуется легко гидролизующееся соединение  $\text{Li}(\text{Na})\text{ScO}_2$ .

Однако во многих отношениях скандий напоминает лантаниды; так, он образует нерастворимые оксалаты, фосфаты, карбонаты и фториды. Однако фторид легко растворим в избытке  $\text{HF}$  или  $\text{NH}_4\text{F}$ ; существуют фторидные комплексы определенного состава, например  $[\text{ScF}_6]^{3-}$ . Хлорид  $\text{ScCl}_3$  возгоняется при более низкой температуре, чем хлориды лантанидов, в парах он мономерен и в отличие от летучего  $\text{AlCl}_3$  не является катализатором реакции Фриделя — Крафтса.

#### СОСТОЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ IV

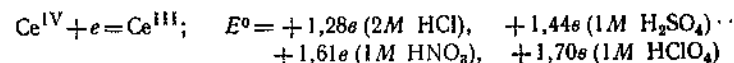
##### 31.10. Церий(IV)

Церий(IV) — единственный из лантанидов, достаточно устойчивый в четырехвалентном состоянии, чтобы существовать как в водном растворе, так и в виде твердых соединений. К числу известных бинарных твердых соединений церия(IV) относятся окись  $\text{CeO}_2$ , гидратированная окись  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и фторид  $\text{CeF}_4$ . Окись церия (белая в чистом виде) получается при нагревании металлического церия или гидроокиси  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , а также любой соли  $\text{Ce}^{III}$  с кислородсодержащей кислотой, например оксалата, карбоната или нитрата, на воздухе или в кислороде. Это довольно инертное вещество, не поддающееся действию даже достаточно сильных кислот и щелочей. Однако окись церия можно растворить в кислотах в присутствии восстановителей (например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и т. д.); при этом образуются растворы  $\text{Ce}^{III}$ . Гидратированная окись церия  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

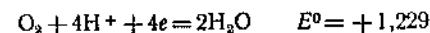
представляет собой желтый студенистый осадок (образующийся при обработке растворов  $\text{Ce}^{IV}$  щелочами), который достаточно легко снова растворяется в кислотах.  $\text{CeF}_4$  получают обработкой фтором безводных  $\text{CeCl}_3$  или  $\text{CeF}_3$  при комнатной температуре; фторид достаточно инертен по отношению к холодной воде и при  $200\text{—}300^\circ$  восстанавливается водородом до  $\text{Ce}^{III}$ .

Ионы  $\text{Ce}^{IV}$  в растворе получаются при обработке растворов  $\text{Ce}^{III}$  очень сильными окислителями, например пероксодисульфатом или висмутатом в азотной кислоте. Химические свойства водных растворов  $\text{Ce}^{IV}$  аналогичны свойствам  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  и особенно четырехвалентных актинидов. Так,  $\text{Ce}^{IV}$  образует фосфаты, нерастворимые в 4 н.  $\text{HNO}_3$ , и иодаты, нерастворимые в 6 н.  $\text{HNO}_3$ , а также нерастворимый оксалат. Осаждение в виде фосфата и иодата можно использовать для отделения  $\text{Ce}^{IV}$  от трехвалентных лантанидов.  $\text{Ce}^{IV}$  переводится трибутилфосфатом и другими подобными экстрагентами в органические растворители гораздо легче, чем ионы лантанидов типа  $\text{M}^{III}$ .

Ион  $\text{Ce}^{4+}$ , имеющий большой заряд, проявляет отчетливо выраженную склонность к гидратации, а гидратированный ион  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  является довольно сильной кислотой. Ион  $\text{Ce}^{IV}$  достаточно сильно гидролизует и полимеризуется при всех значениях pH, кроме очень низких. Вероятно, ион  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  устойчив только в концентрированных растворах хлорной кислоты. Анионы других кислот, несомненно, координируются с церием. Это может служить объяснением зависимости потенциала пары  $\text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III}$  от природы кислоты, как показывает следующая схема:



Сравнение потенциала в серной кислоте с потенциалом окисления воды

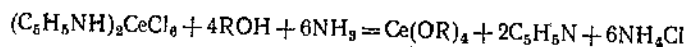


показывает, что кислые растворы  $\text{Ce}^{IV}$ , обычно используемые при анализе, в принципе неустойчивы. Окисление воды происходит очень медленно, но заметно ускоряется при контакте со свежей поверхностью стекла [15].

Церий(IV) легко образует двойные соли; наиболее известна двойная соль с нитратом аммония  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ , которая кристаллизуется из растворов в азотной кислоте. Хотя в растворе, несомненно, существуют многие катионные и анионные комплексы церия(IV), но выделены лишь немногие из них. До сих пор еще не установлено, существуют ли в двойных солях комплексные анионы, например анион  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  в соли, о которой говорилось выше. Хотя  $\text{Ce}^{IV}$  вообще окисляет концентрированную соляную кислоту

до  $\text{Cl}_2$ , при реакции  $\text{CeO}_2$  с  $\text{HCl}$  в диоксане образуются оранжевые нглы диоксанового производного гексахлороцериевой кислоты  $\text{H}_2\text{CeCl}_6 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Достаточно устойчива и пиридиниевая соль церия(IV), которую можно высушить в вакууме при  $120^\circ$ .

Пиридиниевую соль применяют для получения алкоколятов церия



Изопропилат церия(IV) представляет собой твердое кристаллическое вещество, возгоняющееся в вакууме при  $170^\circ$ , но другие алкоколяты, получающиеся из изопропилата при обмене со спиртами, нелетучи и, вероятно, полимеризуются с образованием мостиков типа  $\text{Ce}-\text{O}(\text{R})-\text{Ce}$ . Фторированием смеси  $\text{MCl} + \text{CeO}_2$  можно получить фторидные комплексы, например  $\text{Na}_2\text{CeF}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{CeF}_7$ .

### 31.11. Празеодим(IV)

Празеодим(IV) известен лишь в виде нескольких твердых соединений. Система  $\text{Pr}-\text{O}$  имеет очень сложную фазовую диаграмму. При нагревании солей празеодима на воздухе образуется черное вещество приблизительного состава  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; полагают, что это окисел  $\text{Pr}_{32}\text{O}_{58}$  или  $\text{Pr}_{32}\text{O}_{59}$  с дефицитом по кислороду, подобный промежуточным окислам Tb (разд. 31.12) и являющийся производным идеальной фазы  $\text{M}_{32}\text{O}_{64}$ . Окисел  $\text{PrO}_2$  можно получить нагреванием в течение 8—12 час тонкоизмельченного  $\text{PrO}_n$  ( $n < 2$ ) с кислородом при 100 ат и  $500^\circ$ . Эта окись имеет структуру флюорита. Даже при действии озона не удается получить соединение Pr с кислородом, содержащее Pr не в четырехвалентном состоянии. При фторировании  $\text{PrF}_3$  образуется не  $\text{PrF}_4$ , а смешанные системы  $\text{Pr}^{\text{IV}}$ . Так, обработка при  $300-500^\circ$  газообразным фтором смеси фторидов щелочных металлов со стехиометрическими количествами солей празеодима приводит к образованию соединений  $\text{NaPrF}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{PrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{PrF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{PrF}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{PrF}_6$ . Четырехвалентность празеодима в этих соединениях строго доказана магнитными, спектральными и рентгеноструктурными данными.

$\text{Pr}^{\text{IV}}$  — очень сильный окислитель; потенциал пары  $\text{Pr}^{\text{IV}}/\text{Pr}^{\text{III}}$  равен приблизительно +2,9 в. Это значит, что  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  способен окислить даже воду, поэтому не удивительно, что он не может существовать в водных растворах.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  растворяется в кислотах с образованием гидратированного иона  $\text{Pr}^{\text{III}}$  и выделяет кислород, хлор и т. д. в зависимости от взятой кислоты. Известно, что при действии  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{O}_3$  на  $\text{PrO}_2$  частично образуется  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$  [16].

### 31.12. Тербий(IV)

Химия тербия(IV), по-видимому, напоминает химию празеодима(IV), хотя она гораздо менее изучена. Система Tb—O сложна. При прокаливании тербия или его солей с кислородсодержащими кислотами при обычных условиях получается окисел примерного состава  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Разумеется, эта формула ( $\text{TbO}_{1,75}$ ) не является истинной формулой получаемой твердой фазы, но она наиболее близка (в наименьших целых числах) к истинной формуле, которая изменяется от  $\text{TbO}_{1,71}$  до  $\text{TbO}_{1,81}$  в зависимости от температуры прокалывания, давления кислорода и скорости охлаждения. Такая нестехиометричность характерна для этой системы. При суммарной формуле  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$  и  $\text{Tb}^{\text{IV}}$  присутствуют в равных количествах.  $\text{TbO}_2$ , имеющий структуру флюорита, можно получить окислением  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  атомарным кислородом при  $450^\circ$ . Бесцветный  $\text{TbF}_4$ , изоструктурный  $\text{CeF}_4$  и  $\text{ThF}_4$ , образуется при реакции газообразного фтора с  $\text{TbF}_3$  при  $300-400^\circ$ . Сообщалось также о соединениях типа  $\text{M}_n\text{TbF}_{n+4}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$  или  $\text{Cs}$ ;  $n \geq 2$ ), но они не полностью охарактеризованы. Числовое значение потенциала  $\text{Tb}^{\text{IV}}/\text{Tb}^{\text{III}}$  не известно; вероятно, он должен быть больше +1,23 в, так как растворение всякого окисла, содержащего  $\text{Tb}^{\text{IV}}$ , приводит к появлению в растворе лишь  $\text{Tb}^{\text{III}}$  и выделению кислорода.  $\text{TbF}_4$  еще менее реакционноспособен, чем  $\text{CeF}_4$ , и не реагирует быстро даже с горячей водой.

### 31.13. Неодим(IV) и диспрозий(IV)

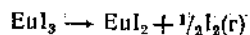
Неоднократно сообщалось о получении высших окислов этих элементов, по-видимому содержащих  $\text{Nd}^{\text{IV}}$  и  $\text{Dy}^{\text{IV}}$ , но недавние исследования почти не оставляют сомнений в том, что эти сообщения были ошибочными. Даже обработка  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  атомарным кислородом не приводит к образованию продукта, содержащего  $\text{Nd}^{\text{IV}}$ . Некоторые доказательства существования  $\text{Nd}^{\text{IV}}$  и  $\text{Dy}^{\text{IV}}$  имеются только для продуктов фторирования смесей  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  с  $\text{NdCl}_3$  и  $\text{DyCl}_3$ . Вероятно, таким образом могут частично образоваться соединения типа  $\text{Cs}_2\text{NdF}_7$  и  $\text{Cs}_2\text{DyF}_7$ .

## СОСТОЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ II

### 31.14. Европий(II)

Известно лишь пять лантанидов, способных существовать в двухвалентном состоянии. Наиболее устойчивым из них является  $\text{Eu}^{\text{II}}$ . Это отражается, например, в потенциале пары  $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ , равном  $-0,43$  в. Водные растворы  $\text{Eu}^{\text{II}}$  бесцветны; они получают

при обработке растворов  $\text{Eu}^{III}$  различными восстановителями, например магнием, алюминием, железом или цинком; восстановление можно проводить и электролитически на ртутном катоде. Твердые дигалогениды обычно получают восстановлением твердых тригалогенидов водородом или аммиаком, а также термическим разложением.



Другие соли можно получить при реакциях замещения с галогенидами.

Известно большое число соединений, содержащих  $\text{Eu}^{II}$ ; сюда относятся галогениды, сульфат, фосфат, перхлорат, гидроокись, карбонат, окись, сульфид, селенид и теллурид. Изучены структуры многих из этих соединений. Обнаружено, что в большинстве случаев они изоморфны другим солям  $\text{M}^{II}$ , особенно Ba и Sr. Ион  $\text{Eu}^{2+}$  имеет кристаллографический радиус  $\sim 1,10 \text{ \AA}$  (ср. с  $\text{Eu}^{III}$ , радиус которого равен  $0,95 \text{ \AA}$ ). Окись, сульфид, селенид и теллурид имеют, как и многие другие соединения типа  $\text{M}^{II}\text{O}$ , структуру каменной соли.  $\text{EuSO}_4$  изоструктурен  $\text{BaSO}_4$ , а  $\text{EuCl}_2$  изоструктурен  $\text{PbCl}_2$ , как и  $\text{NdCl}_2$  (см. ниже);  $\text{EuBr}_2$  имеет ту же структуру, что  $\text{SrBr}_2$ , но  $\text{EuI}_2$  не изоструктурен  $\text{SrI}_2$  и его структура точно не установлена.

Европий(II) в растворе проявляет свойства мягкого восстановителя; в остальном по химическим свойствам он подобен барию. Гидроокись европия(II) растворима в воде, поэтому все другие лантаниды можно отделить от  $\text{Eu}^{II}$  осаждением их гидроокисей аммиаком, не содержащим карбонатов; другая возможность отделения — осаждение и удаление сульфата европия(II).

### 31.15. Самарий(II)

Самарий(II) гораздо менее устойчив, чем  $\text{Eu}^{II}$ , и даже менее устойчив, чем  $\text{Yb}^{II}$ . Самые последние измерения его стандартного потенциала дают значение около  $-1,55 \text{ в}$ ; что находится в соответствии с его очень сильными восстановительными свойствами. Разумеется, его водные растворы неустойчивы, так как он восстанавливает воду. Водные растворы, содержащие кроваво-красный  $\text{Sm}^{II}$ , можно приготовить обработкой водного  $\text{Sm}^{III}$  амальгамами щелочных металлов или электролитически. Двухвалентные галогениды получают при восстановлении безводных галогенидов самария(III) водородом или аммиаком при высоких температурах.  $\text{SmI}_2$  (в отличие от других галогенидов) можно получить термическим разложением иодида  $\text{Sm}^{III}$ . Другие соединения можно получить реакциями замещения в водных растворах галогенидов. Все соединения  $\text{Sm}^{II}$  термодинамически неустойчивы в водном растворе в присутствии

кислорода, но могут бесконечно долго существовать в инертной атмосфере.

Описан ряд соединений  $\text{Sm}^{II}$ , включая галогениды, сульфат, хромат, фосфат, гидроокись, карбонат и окись; для некоторых из них известны структуры.

Ионный радиус  $\text{Sm}^{II}$  составляет  $\sim 1,11 \text{ \AA}$ ;  $\text{SmO}$  имеет структуру каменной соли.  $\text{SmF}_2$  построен по типу флюорита, но он легко растворяет  $\text{SmF}_3$ , и поэтому его трудно получить в чистом виде.  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{SmBr}_2$  изоструктурны  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{SrBr}_2$ ;  $\text{SmI}_2$  изоструктурен  $\text{EuI}_2$ , а не  $\text{SrI}_2$ .  $\text{SmSO}_4$  и  $\text{SmCO}_3$  изоструктурны соответствующим соединениям бария.

По химическим свойствам и структуре соединения  $\text{Sm}^{II}$  напоминают соединения бария, конечно, в той мере, в которой восстановительный характер  $\text{Sm}^{II}$  позволяет проводить такое сравнение.

### 31.16. Иттербий(II)

Зеленый ион  $\text{Yb}^{2+}$  является сильным восстановителем и в водных растворах быстро окисляется водой. Его стандартный потенциал, согласно самым последним данным, по-видимому, близок к  $-1,15 \text{ в}$ .

$\text{Yb}^{II}$  вообще более устойчив, чем  $\text{Sm}^{II}$ , но менее устойчив, чем  $\text{Eu}^{II}$ . Его можно получить в водном растворе главным образом электролитическим восстановлением иттербия(III) на ртутном катоде или на катоде из амальгамированного свинца, а также электролизом с амальгамой лития.

Известны следующие твердые соединения иттербия(II): галогениды, сульфат, карбонат, окись, сульфид, селенид и теллурид. Методы их получения аналогичны описанным выше для соответствующих соединений  $\text{Eu}^{II}$  и  $\text{Sm}^{II}$ . Твердые соли  $\text{Yb}^{II}$  устойчивы в отсутствие воздуха и воды. Окись, селенид и теллурид построены по типу  $\text{NaCl}$ , а карбонат изоструктурен  $\text{BaCO}_3$ . Сульфат построен по типу  $\text{CePO}_4$ . Фторид имеет структуру флюорита, но, как и  $\text{EuF}_2$  и  $\text{SmF}_2$ , он растворяет трифторид, и поэтому чистый  $\text{YbF}_2$ , по-видимому, никогда не был получен. Структуры  $\text{YbCl}_2$  и  $\text{YbBr}_2$  точно не известны;  $\text{YbI}_2$  изоструктурен  $\text{CdI}_2$ . Ионный радиус  $\text{Yb}^{II}$  примерно равен  $0,93 \text{ \AA}$ .

### 31.17. Тулий(II) и неодим(II)

Тулий и неодим в двухвалентном состоянии очень нестойки и встречаются крайне редко. Только недавно были получены надежные доказательства их существования, хотя некоторые предвари-

тельные указания о  $Tm^{II}$  имелись и раньше; первое неоспоримое доказательство его существования было получено в 1959 г.  $TmI_2$  был восстановлен тулием при 500—600°. Полученный при этом иодид, как и иодид иттербия, имеет структуру  $CdI_2$ .  $Tm^{II}$  — очень сильный восстановитель, бурно реагирующий с водой, его стандартный потенциал, по-видимому, более отрицателен, чем  $-1,5$  в.

Изучение систем  $NdX_3-Nd$  показывает, что, кроме стехиометрического соединения  $NdCl_3$ , существуют промежуточные фазы  $NdCl_{2,37}$ ,  $NdCl_{2,27}$  и  $NdI_{1,95}$  [17]. Черные хлориды и красно-фиолетовый иодид чувствительны к воздуху и реагируют с водой. Магнитные измерения показали, что существует ион  $Nd^{2+}$  ( $4f^2$ ).  $NdCl_2$ , как и  $SmCl_2$  и  $EuCl_2$ , построен по типу  $PbCl_2$ .

### 31.18. Другие дигалогениды

Из расплавов иодидов La, Ce, Pr и Gd, содержащих соответствующий металл, можно получить твердые соединения состава  $MI_2$  [18]. Однако они не содержат ионов  $M^{2+}$  и по своей природе напоминают металлы. На примере  $LaI_2$  было показано, что это вещество можно рассматривать как  $La^{3+}(I^-)_2$  с неспаренным валентным электроном, находящимся в зоне металлической проводимости. Эта зона образуется, вероятно, за счет перекрывания орбиталей металла с орбиталями иодида. Таким образом, эти вещества напоминают моносulfиды (например, золотисто-желтый LaS) и ацетилены, которые тоже можно представить формулами  $M^{3+}(S^{2-})_2$  и  $M^{3+}(C_2^{2-})_2$ , так как они обладают металлической проводимостью. Однако Gd, по-видимому, образует хлорид  $GdCl_{1,6}$ , который, вероятно, содержит некоторое количество восстановленного Gd. Имеются указания на то, что ионы  $Ce^{2+}$  и  $Pr^{2+}$  могут встречаться в чужеродных решетках. О существовании низших состояний Sc в расплавах  $Sc-ScCl_3$  нет никаких сведений [19].

### Литература

- Asprey L. B., Cunningham B. B., Progr. Inorg. Chem., 2, 267 (1960). Необычные состояния окисления некоторых элементов группы актинидов и лантанидов.  
 Boyd G. E., J. Chem. Educ., 36, 3 (1959). Прометий.  
 Cunningham B. B., Rare Earth Research, E. V. Kieber, Ed., Macmillan, New York, 1961, стр. 127—134.  
 Сравнение химии лантанидов и актинидов.  
 Eyring L. Le Roy, ed., Progress in the Science and Technology of Rare Earths, Pergamon Press, London, 1964.

- Обзор, касающийся выделения, химии водных растворов, магнитных свойств, анализа и т. д.  
 Moeller T., The Chemistry of the Lanthanides, Reinhold, New York, 1963. Введение, написанное на высоком уровне.  
 Nachod J. F., Lundin C. E., Rare Earth Research, Gordon and Beach, New York, 1962.  
 Труды конференции.  
 Prog. Sci. Tech. Rare Earths, Vol. I, McMillan, New York, 1964.  
 Сборник статей, касающихся сплавов, разделения и т. д.  
 Rare Earths, Special report, Chem. and Eng. News, 1965, May 10th, стр. 78.  
 Общий обзор, касающийся экономики добычи из руд и применения.  
 Spedding F. H., Daane A. M., Eds., The Rare Earths Wiley, New York, 1961.  
 Подробное рассмотрение, касающееся распространения элементов, их выделения, свойств металлов и сплавов; описано также применение.  
 Taylor M. D., Chem. Rev., 62, 503 (1962).  
 Получение безводных галогенидов лантанидов.  
 Topp N. E., J. Less. Common Metals, 7, 411 (1964).  
 Обзор методов разделения лантанидов.  
 Topp N. E., The Chemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier, New York, 1965.  
 Trifonov D. N., The Rare Earth Elements, Macmillan, New York, 1964.  
 Исторический и общий обзор.  
 Vickery R. C., Analytical Chemistry of the Rare Earths, Pergamon Press, London, 1961.  
 Vickery R. C., Chemistry of Lanthanons, Academic Press, New York, 1953.  
 Общее рассмотрение элементов.  
 Vickery R. C., Chemistry of Yttrium and Scandium, Pergamon Press, London, 1960.  
 Wybourne B. G., Spectroscopic Properties of Rare Earth, Wiley, New York, 1965.  
 Подробное рассмотрение атомных спектров и особенно спектров солей.  
 Yost D. M., Russel H., Garner C. S., The Rare Earth Elements and their Compounds, Wiley, New York, 1947.  
 Классическая монография, содержащая все ранние ссылки.
1. Barns J. C., J. Chem. Soc., 1964, 3880.
  2. Borchardt H. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 711 (1964).
  - 3a. La Valle D. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 930 (1962).
  - 3b. Catherall R., Symons M. C., J. Chem. Soc., 1965, 3763.
  4. Barrett M. F., McDonald T. R. R., Topp N. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 931 (1964).
  5. Asprey L. B., Keenan T. K., Kruse F. M., Inorg. Chem., 3, 1137 (1964).
  6. Biedermann G., Clavatta L., Arkiv Kemi, 22, 233 (1964).
  7. Biedermann G., Newman L., Arkiv Kemi, 22, 303 (1964).
  8. Lind M. D., Lee B., Hoard J. L., J. Am. Chem. Soc., 87, 1611, 1612 (1965).
  - 9a. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Cairns J. C., J. Am. Chem. Soc., 86, 5117 (1964).
  - 9b. Bauer H., Blanc J., Ross D. L., J. Am. Chem. Soc., 86, 5125 (1964).
  - 9c. Muetterties E. L., Wright C. M., J. Am. Chem. Soc., 87, 4706 (1965).
  10. Hart F. A., Lanning F. P., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 579 (1964).
  11. Thompson L. C., Inorg. Chem., 3, 1015 (1964).
  12. Hertzog S., Gustav K., Z. Naturforsch., 17b, 62 (1962).



13. Fisher E. O., Fisher H., J. Organomet. Chem., 3, 181 (1965); Angew. Chem. (Internat.), 4, 246 (1965).
14. Reed G. L., Sutton K. J., Morris D. F. C., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1227 (1964).
15. Grant D., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 335 (1964).
16. Soriano J., Marcus Y., Inorg. Chem., 3, 901 (1964).
17. Sallach R. A., Corbett J. D., Inorg. Chem., 3, 993 (1964) and references therein.
18. Mee J. E., Corbett J. D., Inorg. Chem., 4, 88 (1965).
19. Corbett J. D., Ramsey B. N., Inorg. Chem., 4, 261 (1965).

## 32

## АКТИНИДЫ

## 32.1. Распространение

Все изотопы элементов группы актинидов радиоактивны; данные о них приведены в табл. 32.1. Актиний, протактиний, уран и торий

Таблица 32.1

Актиниды; электронные конфигурации и ионные радиусы<sup>a</sup>

Z	Символ	Название	Электронные конфигурации ионной оболочки	Радиус иона M <sup>3+</sup> , А	Радиус иона M <sup>4+</sup> , А
89	Ac	Актиний	6d7s <sup>2</sup>	1,11	
90	Th	Торий	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>		0,99
91	Pa	Протактиний	5f <sup>2</sup> 6d7s <sup>2</sup> или 5f <sup>1</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>		0,96
92	U	Уран	5f <sup>3</sup> 6d7s <sup>2</sup>	1,03	0,93
93	Np	Нептуний	5f <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	1,01	0,92
94	Pu	Плутоний	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	1,00	0,90
95	Am	Америций	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	0,99	0,89
96	Cm	Кюрий	5f <sup>7</sup> 6d7s <sup>2</sup>	0,98	0,88
97	Bk	Берклий	5f <sup>8</sup> 6d7s <sup>2</sup> или 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>		
98	Cf	Калифорний	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>		
99	Es	Эйнштейний	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>		
100	Fm	Фермий	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>		
101	Md	Менделевий	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>		
102 <sup>b</sup>			5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>		
103	Lr	Лоуренсий	5f <sup>14</sup> 6d7s <sup>2</sup>		

<sup>a</sup> В октаэдрических фторидах MF<sub>3</sub> межатомное расстояние M—F также уменьшается с увеличением Z, а именно: U—F 1,994 А; Np—F 1,961 А; Pu—F 1,969 А.

<sup>b</sup> Название «нобелий» было дано изотопу, открытие которого впоследствии было опровергнуто; теперь установлено существование нескольких изотопов элемента 102, однако названия он пока еще не получил.

можно обнаружить в земной коре, так как период полураспада изотопов <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U и <sup>232</sup>Th достаточно велик, благодаря чему эти изо-

топы продолжают существовать с момента их образования. Они являются главными источниками актиния и протактиния, обнаруживаемых в урановых и ториевых рудах (а также и других радиоактивных изотопов, образующихся в результате распада). Судя по периодам полураспада наиболее стабильных изотопов трансурановых элементов, первоначальные их количества должны были давным-давно исчезнуть. Однако из урановых минералов были выделены следы нептуния и плутония; они постоянно образуются там при нейтронных реакциях типа

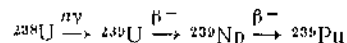


Таблица 32.2

Основные изотопы актинидов, доступные в макроколичествах<sup>а</sup>

Изотоп	Период полураспада	Источник
<sup>227</sup> Ac	21,7 года	Природный; <sup>226</sup> Ra (нγ) <sup>227</sup> Ra $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>227</sup> Ac 41,2 мин.
<sup>232</sup> Th	1,39 · 10 <sup>10</sup> лет	Природный; 100 %
<sup>231</sup> Pa	3,28 · 10 <sup>5</sup> лет	Природный; 0,34 ч. на млн. U в урановых рудах
<sup>235</sup> U	7,13 · 10 <sup>8</sup> лет	Природный; 0,72 %
<sup>238</sup> U	4,50 · 10 <sup>9</sup> лет	Природный; 99,274 %
<sup>237</sup> Np	2,20 · 10 <sup>6</sup> лет	<sup>235</sup> U (нγ) <sup>236</sup> U (нγ) <sup>237</sup> U $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>237</sup> Np 6,75 дн.
<sup>238</sup> Pu	86,4 года	<sup>237</sup> Np (нγ) <sup>238</sup> Np $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>238</sup> Pu 2,1 дн.
<sup>239</sup> Pu	24 360 лет	<sup>238</sup> U (нγ) <sup>239</sup> U $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>239</sup> Np $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>239</sup> Pu 23,5 мин. 2,35 дн.
<sup>242</sup> Pu	3,79 · 10 <sup>5</sup> лет	Последовательно (нγ) в <sup>239</sup> Pu
<sup>241</sup> Am	458 лет	<sup>239</sup> Pu (нγ) <sup>240</sup> Pu (нγ) <sup>241</sup> Pu $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>241</sup> Am 13,2 лет
<sup>243</sup> Am	7951 год	Последовательно (нγ) из <sup>239</sup> Pu
<sup>242</sup> Cm	162,5 дн.	<sup>241</sup> Am (нγ) <sup>242</sup> Am $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>242</sup> Cm 160 час.
<sup>244</sup> Cm	17,6 лет	<sup>239</sup> Pu (4нγ) <sup>243</sup> Pu $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>243</sup> Am (нγ) <sup>244</sup> Am $\rightarrow$ $\xrightarrow{\beta^-}$ <sup>244</sup> Cm 5,0 час. 26 мин.
<sup>245</sup> Cf	2,2 года	Последовательно нγ из <sup>243</sup> Pu

<sup>а</sup> Известны и другие долгоживущие изотопы, но некоторые из них, например <sup>244</sup>Cm, <sup>245</sup>Es, <sup>246</sup>Fm, вероятно, нельзя получать в макроколичествах. <sup>237</sup>Np и <sup>238</sup>Pu доступны в килограммовых количествах; <sup>241</sup>Am, <sup>242</sup>Pu и <sup>244</sup>Cm в количествах 100 г и более; <sup>243</sup>Am, <sup>245</sup>Cf — в миллиграммовых количествах, <sup>246</sup>Es — в микрограммовых.

Нейтроны возникают в результате спонтанного деления <sup>235</sup>U или при α, n-реакциях легких элементов, имеющихся в урановых рудах. В рудах Конго содержание нептуния по отношению к урану (<sup>237</sup>Np/<sup>238</sup>U) не превышает 1,8 · 10<sup>-12</sup>, а в канадской урановой смолке отношение <sup>238</sup>Pu/<sup>238</sup>U равно 7,1 · 10<sup>-12</sup>.

Следы нептуния были получены Макмилланом и Абелсоном, а плутония — Сиборгом, Макмилланом, Кеннеди и Уолом в 1940 г. при бомбардировке урана. Оба элемента получаются в достаточных количествах из тепловыделяющих элементов урановых ядерных реакторов. Но в больших масштабах производится только плутоний, который используют как ядерное горючее, так как, подобно <sup>235</sup>U, он подвергается делению; его ядерные свойства, по-видимому, препятствуют возможности использования его в водородных бомбах. Более тяжелые элементы получают последовательным захватом нейтронов плутонием-239 в реакторах с высокими потоками нейтронов (>10<sup>14</sup> нейтрон/см<sup>2</sup>·сек); следы этих элементов можно получить при бомбардировке изотопов Pu, Am или Cm тяжелыми ионами B, C, N, O или Ne. Современные обширные сведения об актинидах в целом (как и о многих других элементах, образующихся в результате деления ядер или используемых в ядерной технике) являются прежде всего результатом работ в области ядерной энергии. Выполнение этих исследований в значительной мере способствовало прогрессу в методах и техническом оснащении лабораторий. Такие операции, как разделение на ионообменных смолах, экстракция растворителями, работа с микрограммовыми количествами веществ и с неустойчивыми или сильно радиоактивными соединениями, были развиты и усовершенствованы в процессе осуществления программы исследований в области ядерной энергии.

### 32.2. Электронное строение. Сравнение с лантанидами

Электронные конфигурации нейтральных газообразных атомов актинидов приведены в табл. 32.1, из которой видно, что в некоторых случаях конфигурация точно не установлена. У элементов группы актинидов, начиная с тория (Z=90), формально происходит заполнение 5f-оболочки четырнадцатью электронами. 5f-оболочка полностью заполняется у элемента 103. Элемент 104 по своим свойствам должен быть подобен гафнию.

Актиниды во многих отношениях имеют сходство с лантанидами, так как у обеих групп элементов достраиваются f-оболочки. Так, актиний и лантан являются прототипами соответствующих групп. Хотя актиниды и лантаниды действительно близки во многих важных свойствах, между ними имеются также и существенные отличия. Эти отличия обусловлены главным образом тем, что у акти-

нидов притяжение к ядру относительно слабее, а внешние электроны экранируют 5*f*-электроны менее эффективно, чем 4*f*-электроны. У лантанидов 4*f*-орбитали имеют относительно высокую энергию и простираются за пределы 5*s*- и 5*p*-оболочек, но по мере увеличения атомного номера (после церия) их энергия понижается и они становятся внутренними орбиталями. Как внутренние орбитали, они не пригодны для образования связей, и лантаниды практически не образуют комплексов или ковалентных соединений, в которых бы принимали участие 4*f*-орбитали. Порядок перехода от внешних

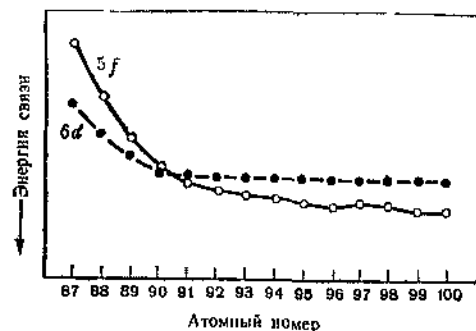


Рис. 32.1. Качественное сравнение энергий связи 6*d*- и 5*f*-электронов самых тяжелых элементов (Katz J. J., Seaborg G. T., The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen, London, 1957, p. 465)

к внутренним орбиталям в случае 5*f*-орбиталей такой же, как и в случае 4*f*-орбиталей. Поэтому можно думать, что у тория и, вероятно, у протактиния нет 5*f*-электронов, но они появляются у урана и у последующих элементов. На рис. 32.1 приближенно показано изменение энергий притяжения к ядру наиболее слабо связанных 5*f*- и 6*d*-электронов. Из спектральных, химических и других данных следует, что энергия 5*f*-уровня с увеличением атомного номера последовательно понижается по сравнению с 6*d*-уровнем. Сравнивая рис. 32.1 с аналогичным графиком для лантанидов, можно заметить, что точка пересечения кривых для *d*- и *f*-орбиталей расположена по-разному относительно начала каждого ряда элементов и что у 5*f*-орбиталей понижение энергии и сокращение размеров выражено не столь отчетливо, как у 4*f*-орбиталей. Таким образом, 5*f*-орбитали простираются за пределы 6*s*- и 6*p*-оболочек в большей степени, чем 4*f*-орбитали за пределы 5*s*- и 5*p*-оболочек. Увеличенная пространственность протяженности 5*f*-орбиталей была доказана экспериментально. Структура спектра ЭПР  $UF_6$ , распределенного в решетке  $CaF_2$ , свидетельствует о взаимодействии ядер фтора с неспаренным электроном иона  $U^{3+}$ , что позволяет предположить наличие неболь-

шого перекрыwania 5*f*-орбиталей урана с орбиталями фтора. Таким образом, за счет *f*-орбиталей ионная связь частично приобретает ковалентный характер. Для иона неодима подобный эффект не обнаружен.

Следовательно, в ряду актинидов в некотором интервале атомных номеров (в основном от U до Am) энергии 5*f*-, 6*d*-, 7*s*- и 7*p*-орбиталей примерно одинаковы. Если учесть, что эти орбитали к тому же перекрываются в пространстве, то вполне возможно, что каждая из них или все они могут принимать участие в образовании связей. Это положение отражается и на химических свойствах актинидов, которые гораздо более склонны к образованию комплексов, чем лантаниды, где связи носят почти исключительно ионный характер. Действительно, помимо обычных комплексов с галогенидами, сульфатом и другими ионами, актиниды могут образовывать комплексы даже с π-лигандами, например с ацилфосфинами, тиоэфирами и π-циклопентадиенилом. Отличие от химии лантанидов обычно объясняется вкладом ковалентных структур, образующихся за счет гибридных орбит с участием 5*f*-электронов.

Далее, так как энергии 5*f*-, 6*d*-, 7*s*- и 7*p*-уровней сравнимы между собой, то энергии перехода электрона с одного из этих уровней на другой, скажем, с 5*f* на 6*d*, должны лежать в пределах обычных значений энергий химических связей. Таким образом, электронная конфигурация элемента в данном состоянии окисления может меняться от соединения к соединению, а в растворе зависеть от природы лигандов. В соответствии с этим часто невозможно сказать, какие орбитали участвуют в образовании связи, и иногда нельзя судить о том, является ли связь ковалентной или ионной.

### 32.3. Состояния окисления актинидов

Известные состояния окисления актинидов перечислены в табл. 32.3. Наиболее распространенным, как и в случае лантанидов,

Таблица 32.3

Состояния окисления актинидов

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md
3 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup> 4	3 4 5	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4	3 4	3	3	3	3

<sup>a</sup> Число выделенное курсивом означает наиболее устойчивое состояние.

<sup>b</sup> Существует только в твердом состоянии.

является состояние III; свойства актинидов и лантанидов в этом состоянии очень похожи. Для тория и протактиния состояние III не является главным; у них преобладают состояния окисления IV и V соответственно, поэтому торий до некоторой степени напоминает гафний, а протактиний напоминает тантал; в свое время велись даже довольно схоластические споры, не следует ли поместить их в IV и V группы периодической системы.

U, Np, Pu и Am образуют тесно связанную группу; устойчивость высшего состояния окисления понижается от U к Am. Это понижение устойчивости можно проиллюстрировать величинами потенциалов восстановления ионов в растворе, а также на примере простых соединений, таких, как галогениды, поскольку высшие галогениды некоторых этих элементов либо вообще не существуют, как, например,  $\text{PuCl}_3$ , либо образуются лишь в очень жестких условиях, как  $\text{AmF}_6$ .

Все актиниды существуют в форме катионов; основные виды ионов — это  $\text{M}^{3+}$ ,  $\text{M}^{4+}$ ,  $\text{MO}_2^+$  и  $\text{MO}_2^{2+}$ , соответствующие состояниям окисления от III до VI. Общие свойства соединений или ионов различных элементов, находящихся в одинаковом состоянии окисления, аналогичны, если не считать различий в способности к окислению или восстановлению. Большинство соединений одинакового типа изоморфны. Оксо-ионы  $\text{MO}_2^+$  и  $\text{MO}_2^{2+}$  имеют весьма прочные M—O-связи (см. ниже). В отличие от оксо-ионов некоторых других элементов, они остаются неизменными в ходе различных химических реакций и ведут себя как катионы, свойства которых промежуточны между свойствами ионов  $\text{M}^+$  или  $\text{M}^{2+}$  и ионов такого же радиуса, но большего заряда. Как будет показано в дальнейшем, в некоторых оксидах и оксо-ионах группа  $\text{MO}_2$  может даже играть роль структурной единицы. Далее, в то время как  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  или  $\text{WO}_2\text{F}_2$  являются молекулярными галогенидами,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  построен из линейных групп O—U—O, соединенных между собой фторными мостиками. Устойчивость ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{PuO}_2^{2+}$  в водных растворах подтверждается очень большим (более  $10^4$  час) временем полураспада с  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ; обмен ускоряется в присутствии восстановленных состояний элемента или, для  $\text{PuO}_2^{2+}$ , за счет эффекта радиационного самовосстановления [1].

Способность к образованию одним и тем же элементом разных катионов усложняет химию водных растворов актинидов, особенно U, Np, Pu и Am. Так, у Pu все четыре состояния окисления могут одновременно сосуществовать в растворе в сравнимых концентрациях. Состав растворов и интерпретация окислительно-восстановительных потенциалов усложняются в еще большей степени следующими факторами: 1) образованием комплексов с различными ионами, за исключением перхлората (известны катионные, анионные и нейтральные комплексы); 2) гидролизом с образованием полимерных

ионов даже при низких значениях pH и 3) реакциями диспропорционирования, ход которых определяется значениями pH.

Поскольку экстраполяция к бесконечному разбавлению для большинства ионов актинидов невозможна вследствие гидролиза (например, ион  $\text{Pu}^{4+}$  не может существовать при концентрации кислоты в растворе менее 0,05 M), то в некоторых случаях можно

Таблица 32.4

Формальные восстановительные потенциалы актинидов в растворах 1M хлорной кислоты при 25° (в вольтах; в квадратные скобки заключены приближенные значения)

$\text{Ac}^{3+} \xrightarrow{\sim -2,6} \text{Ac}$	
$\text{Th}^{4+} \xrightarrow{-1,90} \text{Th}$	
$\text{PaO}_2^+ \xrightarrow{[-0,1]} \text{Pa}^{4+} \xrightarrow{[-0,9]} \text{Pa}$	
$\text{UO}_2^{2+} \xrightarrow{+0,063} \text{UO}_2^+ \xrightarrow{+0,58} \text{U}^{4+} \xrightarrow{-0,631} \text{U}^{3+} \xrightarrow{-1,80} \text{U}$	
$\text{NpO}_2^{2+} \xrightarrow{1,137} \text{NpO}_2^+ \xrightarrow{0,739} \text{Np}^{4+} \xrightarrow{0,155} \text{Np}^{3+} \xrightarrow{-1,53} \text{Np}$	
$\text{PuO}_2^{2+} \xrightarrow{0,9133} \text{PuO}_2^+ \xrightarrow{1,1721} \text{Pu}^{4+} \xrightarrow{0,9818} \text{Pu}^{3+} \xrightarrow{-2,03} \text{Pu}$	
$\text{AmO}_2^{2+} \xrightarrow{1,6} \text{AmO}_2^+ \xrightarrow{1,04} \text{Am}^{4+} \xrightarrow{2,6-2,9} \text{Am}^{3+} \xrightarrow{< -1,5} \text{Am}^{2+} \xrightarrow{[-2,7]} \text{Am}$	
$\text{Bk}^{4+} \xrightarrow{11,61} \text{Bk}^{3+}$	

## Примечание

1  $\text{PaO}_2^+ + 4\text{H}^+ = \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $E = [-1,0]$ .

2 Электродный процесс, включающий перенос кислорода, например  $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ , необратим и, разумеется, связан с изменением концентрации ионов водорода. Такие пары, как  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ , обратимы.

Основные ионы<sup>а</sup> актинидов в водных растворах

Ион	Цвет	Получение	Устойчивость
U <sup>III</sup>	Красно-коричневый	Na или Zn/Hg с $\text{UO}_2^{2+}$	Медленно окисляется водой, быстро — воздухом до U <sup>IV</sup>
Np <sup>III</sup>	Пурпурный	H <sub>2</sub> (Pt) или электролиз	Устойчив в воде, окисляется на воздухе до Np <sup>IV</sup>
Pu <sup>III</sup>	Сине-фиолетовый	SO <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> OH с высшими состояниями окисления	Устойчив к действию воды и воздуха, легко окисляется до Pu <sup>IV</sup>
Am <sup>III</sup>	Ярко-розовый	I <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> и т. д. с высшими состояниями окисления	Устойчив, окисляется с трудом
Cm <sup>III</sup>	Бледно-желтый		Устойчив, химически не окисляется
U <sup>IV</sup>	Зеленый	Воздух или O <sub>2</sub> с U <sup>III</sup>	Устойчив, медленно окисляется на воздухе до UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Np <sup>IV</sup>	Желто-зеленый	SO <sub>2</sub> с $\text{NpO}_2^+$ в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Устойчив, медленно окисляется на воздухе до $\text{NpO}_2^+$
Pu <sup>IV</sup>	Рыжевато-коричневый	SO <sub>2</sub> или $\text{NO}_2^-$ с $\text{PuO}_2^{2+}$	Устойчив в 6 M кислоте, диспропорционирует в слабых кислотах $\rightarrow \text{Pu}^{III} + \text{PuO}_2^{2+}$

Am <sup>IV</sup> <sup>в</sup>	Розово-красный	Am(OH) <sub>3</sub> в 15M NH <sub>4</sub> F	Устойчив в 15M NH <sub>4</sub> F, восстанавливается при действии I <sup>-</sup>
Cm <sup>IV</sup> <sup>в</sup>	Бледно-желтый	CmF <sub>4</sub> в 15M CsF	Устойчив при 25° только в течение 1 час
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	?	Существует как промежуточный продукт	Устойчивость максимальна при pH 2—4, диспропорционирует до U <sup>IV</sup> и UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Зеленый	Np <sup>IV</sup> и горячая HNO <sub>3</sub>	Устойчив, диспропорционирует только в сильной кислоте
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	?	Гидроксилламин с $\text{PuO}_2^{2+}$	Всегда диспропорционирует, наиболее устойчив в слабых кислотах
AmO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Бледно-желтый	Am <sup>III</sup> с $\text{OCl}^-$ , на холоду S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Диспропорционирует в сильных кислотах, восстанавливается (2% за 1 час) за счет собственного $\alpha$ -излучения
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Желтый	Окисление U <sup>IV</sup> азотной кислотой и т. д.	Очень устойчив, с трудом восстанавливается
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Розовый	Окисление низших состояний	Устойчив, легко восстанавливается
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Желто-розовый	при помощи Ce <sup>IV</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> , BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> и т. д.	Устойчив, относительно легко восстанавливается
AmO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Красный		Восстанавливается (4% за 1 час) за счет собственного $\alpha$ -излучения

<sup>а</sup> Ac<sup>III</sup>, Th<sup>IV</sup>, Cm<sup>III</sup> и ионы Pa бесцветны.<sup>б</sup> Зависит от концентрации и природы ионов.в В виде комплекса со фтором MF<sub>6</sub><sup>3-</sup>.

получить лишь приблизительные значения окислительных потенциалов. Значения потенциалов зависят от природы аниона и от других условий. В табл. 32.4 приведены потенциалы для растворов в 1 М хлорной кислоте. Из таблицы ясно видно, что электроположительный характер металла с ростом атомного номера увеличивается, а устойчивость высшего состояния окисления падает.

Сравнение различных ионов, образуемых актинидами, приведено в табл. 32.5. Помимо указанных выше осложнений, следует также иметь в виду, что в случае сравнительно короткоживущих изотопов, претерпевающих  $\alpha$ -распад или спонтанное деление, как в твердом состоянии, так и в водных растворах имеют место тепловые и химические эффекты, вызванные высоким уровнем радиоактивности. Так, у  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  тепловой эффект составляет 0,5; 0,1 и 122  $\text{вт/г}$  соответственно. Под действием излучения вода распадается на радикалы  $\text{H}$  и  $\text{OH}$ , образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$  и т. д., и при этом актиниды в высших состояниях окисления, например  $\text{Pu}^{\text{V}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Am}^{\text{IV-VI}}$ , восстанавливаются. Химические реакции, происходящие у короткоживущих изотопов, например у  $^{242}\text{Cm}$  (период полураспада 163 дн.), могут отличаться от реакций долгоживущих изотопов; так, состояние  $\text{Cm}^{\text{IV}}$  может давать только изотоп  $^{244}\text{Cm}$  с периодом полураспада 17,6 лет.

#### 32.4. Ионные радиусы

Ионные радиусы приведены в табл. 32.1 и графически представлены вместе с ионными радиусами лантанидов на рис. 32.2. Очевидно, имеется «актинидное сжатие», подобное сжатию, наблюдавшемуся у лантанидов; действительно, ход изменения значений одина-

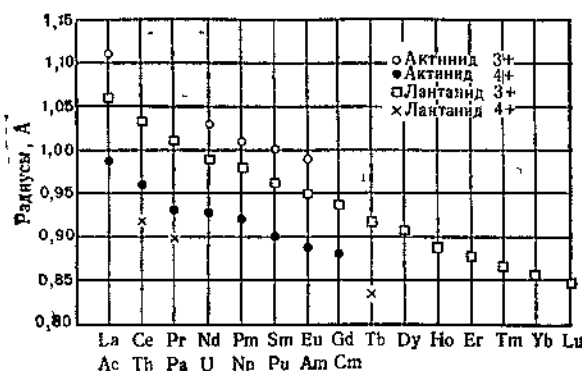


Рис. 32.2. Радиусы ионов, образуемых актинидами и лантанидами.

ков для обеих групп элементов. Как и следует ожидать, химические свойства лантанидов и актинидов в состояниях  $\text{M}^{\text{III}}$  и  $\text{M}^{\text{IV}}$  очень близки. Подобны и их физические свойства, например термодинамические характеристики реакций гидролиза, сильно зависящие от ионных радиусов в том случае, если эти элементы имеют одинаковые ионные радиусы. Соединения различных актинидов в одинаковом состоянии окисления имеют одинаковые кристаллические структуры и различаются только параметрами решетки. Несмотря на легкость окисления  $\text{Pa}^{\text{IV}}$  и невозможность существования  $\text{Am}^{\text{IV}}$  и  $\text{Cm}^{\text{IV}}$  в растворе, не содержащем анионов фтора, двуокиси  $\text{MO}_2$  очень устойчивы за счет высокой энергии решетки, построенной по типу флюорита.

У металлов группы лантанидов (за исключением Eu и Yb) также наблюдается постепенное уменьшение атомных объемов и ионных радиусов. Структура металлических Pa, U, Np и Pu очень сложна и не имеет аналогий среди металлов группы лантанидов. Америций — это первый металл из актинидов, по своей кристаллической структуре напоминающий лантаниды.

#### 32.5. Спектры поглощения и магнитные свойства

Спектры поглощения ионов, образуемых актинидами, как и лантанидами, состоят из узких полос в видимом, ближнем УФ- и ближнем ИК-областях. Эти спектры менее подвержены влиянию поля лигандов, чем спектральные полосы ионов переходных металлов  $d$ -группы. Полосы, соответствующие электронным переходам в пределах  $5f$ -оболочки, обычно примерно в 10 раз интенсивнее, чем полосы, соответствующие лантанидам. Спектры, обусловленные только одним  $f$ -электроном, просты, так как состоят лишь из одного перехода  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ . Для конфигурации  $f^7$  ( $\text{Cm}^{\text{III}}$ , ср. с  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ) ближайший возбужденный уровень лежит на 4 эВ выше основного уровня, так что у этих ионов в ультрафиолетовой части спектра наблюдается только поглощение с переносом заряда.

Магнитные свойства ионов актинидов значительно труднее поддаются интерпретации, чем ионов лантанидов, и до сих пор в этом вопросе нет полной ясности. Экспериментальные значения магнитного момента обычно ниже значений, вычисленных по схеме Расселла — Саундерса; это, по-видимому, обусловлено как влиянием поля лигандов (аналогично переходной  $d$ -группе), так и приближенностью этой схемы. Сейчас совершенно очевидно, что  $5f$ -орбитали могут в какой-то степени принимать участие в образовании ковалентных связей, так что влияние лигандов не является неожиданным.

Для ионов  $\text{Pu}^{\text{III}}$  и  $\text{Am}^{\text{III}}$  наблюдается то же явление, что и для  $\text{Sm}^{\text{III}}$  и  $\text{Eu}^{\text{III}}$ : поскольку энергия мультиплетных уровней сравнима

с величиной  $kT$ , восприимчивости обнаруживают аномальную температурную зависимость.

### 32.6. Стереохимия

Степень ковалентности связи в соединениях актинидов не установлена. Тем не менее было проведено теоретическое рассмотрение углового распределения и относительной прочности различных комбинаций с участием  $f$ -орбиталей. Для этого использовали обычные схемы, применявшиеся ранее для легких элементов. Примерами таких комбинаций могут служить линейная гибридизация  $sf$ , тетраэдрическая  $sf^3$ , квадратная  $sf^2d$  и октаэдрическая  $sf^3d^2$ . Можно считать, что эти комбинации реализуются, например, в  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpCl}_4$  и  $\text{UCl}_6$ . Однако, поскольку в этих тяжелых атомах энергетические уровни электронов в валентных оболочках расположены близко один к другому, а сравнимые по протяженности орбитали взаимно перекрываются, то каждый частный случай можно описать несколькими способами. В результате истинные орбитали должны представлять собой некую смесь всех возможных предельных случаев, и рассматривать связь, исходя лишь из одного какого-то набора орбиталей, можно лишь в самом первом приближении.

Склонность к образованию комплексов у актинидов выражена гораздо ярче, чем у лантанидов. Так, имеется обширный ряд комплексов с галогенами, с большинством оксо-анионов, например  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ox}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , образуются комплексные ионы. Опубликовано много сообщений об образовании комплексных ионов в растворе, эти данные очень важны в связи с тем, что при выделении актинидов широко применяют экстракцию растворителями, ионный обмен, осаждение. Общая тенденция к образованию комплексных ионов уменьшается в ряду  $\text{M}^{\text{IV}} > \text{MO}_2^{2+} > \text{M}^{\text{III}} > \text{MO}_2^+$  и определяется размером и зарядом иона. Склонность к комплексообразованию с анионами изменяется в такой последовательности: а) для однозарядных ионов  $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ , б) для двухзарядных ионов  $\text{CO}_3^{2-} > \text{ox}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ . Комплексы также образуют галогенидные соли актинидов с нейтральными лигандами. В отличие от переходных элементов  $d$ -группы актиниды редко дают комплексы с  $\pi$ -лигандами, если не считать оксо-ионов. Так, нет никаких сведений об образовании ионами актинидов комплексов с  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  или олефинами, а соединения, у которых формальное состояние окисления ниже III, вообще неизвестны. Единственными органическими производными актинидов являются  $\pi$ -циклопентадиенилы, например  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Am}$  [1a] и  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ , сэндвичевую структуру которых можно объяснить соответствующей гибридизацией с участием  $f$ -орбиталей. В табл. 32.6 приведены примеры соединений и

Таблица 32.6

Стереохимия актинидов

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия <sup>a</sup>	Примеры
III	5	Тригональная бипирамида	$\text{AcF}_3$ , $\text{BaUF}_6$ (типа $\text{LaF}_3$ )
	6	Октаэдр	$\text{M}(\text{acac})_3$ , $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
	8		$\text{UCl}_3$
	9		$\text{UCl}_3$ , $\text{AmCl}_3$ (также $\text{La-GdCl}_3$ )
IV	6	Октаэдр	$\text{UCl}_6^{2-}$ , $\text{UCl}_6^{3-}$ , $\text{UCl}_4(\text{PET}_3)_2$
	8	Додекаэдр <sup>?</sup> Додекаэдр	$\text{K}_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$ , $\text{AmF}_6^{4-}$
		Структура флюорита	$[\text{Th}(\text{ox})_4]^{4-}$ , $\text{ThO}_2$ , $\text{UO}_2$
		Квадратная антипризма	$\text{ThI}_4$ (тв), $\text{U}(\text{acac})_4$
V	9	?	Нитрилацетатный комплекс Th
	12	Искаженный октаэдр	$[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$
	6	Октаэдр	$\text{UF}_6$ , $\alpha\text{-UF}_6$ (бесконечная цепь)
VI	7		$\beta\text{-UF}_6$
	9	Сложная	$\text{PaF}_7^{2-}$ в $\text{K}_2\text{PaF}_7$
	6	Октаэдр	$\text{UF}_6$ , $\text{Li}_4\text{UO}_6$ (искаж.), $\text{UCl}_6$
	6—8	См текст	Комплексы $\text{MO}_2^+ + \text{MO}_2^{2+}$
	8	?	$\text{M}^{\text{IV}}\text{UF}_6$
	10	?	$[\text{M}(\text{трополонат})_5]^-$ , $\text{M} = \text{Th}, \text{U}$

<sup>a</sup> Подробное обсуждение кристаллических структур многих из которых очень сложны, см. в книге Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry 3rd ed., Oxford University Press 1962 p. 959

комплексов, образуемых актинидами, и их стереохимия. У актинидов в состоянии окисления III, где отчетливо выражено сходство с лантанидами, часто наблюдается октаэдрическая координация, но нередко встречаются и высшие координационные числа (например, 9 в  $\text{UCl}_6$ ). Координационное число восемь особенно характерно для состояния окисления IV. Примером является  $\text{Th}(\text{acac})_4$ , который изоморфен урановому аналогу, в основе его структуры лежит слегка искаженная квадратная антипризма. Такая структура может быть предсказана на основе чисто электростатической модели, летучесть соединения не противоречит представлению об ионной связи, а является следствием почти сферической формы молекул и валентной насыщенности внешних атомов С и Н. Для  $\text{Th}^{\text{IV}}$  и  $\text{U}^{\text{IV}}$  [2a] были получены вполне устойчивые десятикоординационные анионы  $[\text{M}(\text{трополонат})_5]^-$ .



Оксо-ионы  $\text{MO}_2^{2+}$  и  $\text{MO}_2^{3+}$ . В некоторых ранних работах по структуре соединений предполагали, что группы  $\text{O—M—O}$  нелинейны. Однако в настоящее время принято считать, что в кристаллических соединениях и в растворах эти ионы имеют *линейное* строение. Они образуют ряд комплексов с отрицательными ионами и нейтральными молекулами. Кристаллографические данные показывают, что в экваториальной плоскости группы  $\text{O—M—O}$  может лежать 4, 5 или 6 атомов лигандов; будут ли атомы лиганда полностью копланарны или нет, зависит от конкретных условий. Чаще всего встречаются соединения с 5 или 6 лигандами в экваториальной плоскости.

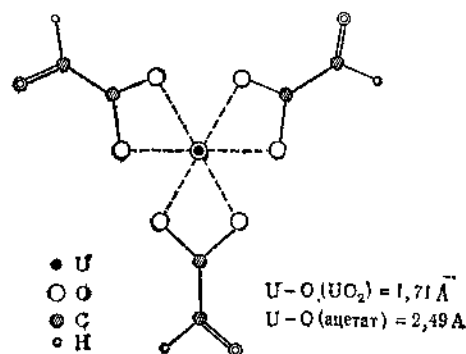


Рис. 32.3. Структура аниона в  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_3]$ .

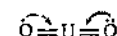
Эта конфигурация, по-видимому, более устойчива, чем пенлокая гексагональная структура. Строение гидроокисей и других соединений, а также свойства полиядерных уранил-ионов в гидролизированных растворах [26] легче всего объясняются при помощи представления о расположении 5 лигандов в одной плоскости. Примером является структура аниона в комплексной натриевой соли уранилацетата, приведенная на рис. 32.3; карбоксильные группы являются бидентатными и эквивалентны друг другу. Подобную структуру имеют и другие соединения, например  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2[\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$  и  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ .

Для таких тяжелых атомов трудно точно указать положение атомов кислорода и измерить расстояния  $\text{M—O}$ , но, очевидно, эти расстояния *не постоянны*. Так, длина связи для  $\text{UO}_2^{2+}$  изменяется в пределах 1,6—2,0 Å. В соответствии с этим широко используется правило Беджера, связывающее длины связей с силовыми коэффициентами, определяемыми из ИК-спектров

$$R = \beta F^{-1/2} + d$$

где  $R$  — длина связи (Å),  $F$  — силовая постоянная (мдин/Å),  $\beta$  — эмпирическая постоянная, равная 1,08,  $d$  — константа, определяемая из кристаллографических данных и равная 1,17. Там, где сопоставление возможно, оказывается, что это правило обычно согласуется с рентгеноструктурными данными.

Для ионов  $\text{MO}_2^{2+}$  прочность связи заметно понижается в ряду  $\text{U} > \text{Np} > \text{Pu} > \text{Am}$ . Силовые коэффициенты связи  $\text{U—O}$  имеют высокие значения, что указывает на порядок связи больше двух. Дяткина и др. [4] впервые высказали предположение о том, что связь  $\text{U—O}$  можно формально рассматривать как тройную



Из соответствующих комбинаций  $d$ - и  $f$ -орбиталей можно построить молекулярные орбитали, которые могут быть использованы для образования одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. При помощи этих представлений удалось подробно интерпретировать спектроскопические и магнитные свойства оксо-ионов, а также объяснить, почему увеличивается устойчивость в ряду  $\text{U—Am}$  и почему не существует иона  $\text{PaO}_2^{2+}$ . Последнее обстоятельство связано с тем, что у  $\text{Pa}$   $6d$ -уровень выше, чем  $5f$ , тогда как у  $\text{U}$  ( $5f^6 6d^1 7s^2$ ) наблюдается обратная картина, так что для  $\text{Pa}$  перекрывание  $5f\sigma$ — $2p\sigma$ -орбиталей металла и кислорода незначительно. Неустойчивость иона  $\text{UO}_2^{2+}$  (см. ниже), вероятно, также обусловлена тем, что энергия  $5f$ -электронов зависит от полного заряда, который и определяет перекрывание  $\text{U—O}$ .

## АКТИНИЙ

### 32.7. Элемент и его соединения

Впервые актиний был выделен из минералов, содержащих уран, где он присутствует в ничтожных количествах; в настоящее время его получают в небольших количествах (порядка миллиграммов) из  $^{227}\text{Ra}$  (табл. 32.3); он образуется за счет реакций захвата нейтронов с последующим  $\beta$ -распадом. Ион  $\text{Ac}^{III}$  отделяют от избытка  $\text{Ra}$  и изотопов  $\text{Th}$ ,  $\text{Po}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Pb}$  (также образующихся при распаде или бомбардировке) ионным обменом или экстракцией теноилтрифтор-ацетоном. При осаждении  $\text{AcF}_3$  из растворов и восстановлении безводного фторида парами лития при 1100—1275° или  $\text{AcCl}_3$  парами калия при 350° получается серебристо-белый металл (т. пл. 1050°). Вследствие радиоактивности металл светится в темноте. Как и лантан, это реакционноспособный металл, он окисляется во влажном воздухе; его реакционная способность отчасти обусловлена интенсивной радиоактивностью. Химические свойства иона  $\text{Ac}^{III}$  как в

твердом состоянии, так и в растворе в общем напоминают свойства лантана; это не удивительно, если учесть их положение в периодической системе, близость ионных радиусов ( $\text{Ac}^{\text{III}}$  1,10 Å,  $\text{La}^{\text{III}}$  1,06 Å), а также то обстоятельство, что оба иона имеют электронную конфигурацию инертных газов. Актиний является истинным представителем III группы, он отличается от лантана лишь закономерно повышенной основностью. О последнем свидетельствуют следующие факты: гидратированный ион более прочно связывается катионообменными смолами и труднее экстрагируется трибутилфосфатом из растворов концентрированной азотной кислоты; тригалогениды актиния гидролизуются парами воды при  $\sim 1000^\circ$  с образованием оксогалогенидов  $\text{AcOX}$ , галогениды лантана гидролизуются в этих же условиях до окиси.

Соединения актиния, кристаллическая структура которых известна, например  $\text{AcH}_3$ ,  $\text{AcF}_3$ ,  $\text{Ac}_2\text{S}_3$  и  $\text{AcOCl}$ , построены аналогично соответствующим соединениям лантана.

Изучение свойств актиния даже в микроколичествах очень затруднено интенсивным  $\gamma$ -излучением продуктов его распада, которые быстро накапливаются в первоначально чистом веществе.

## ТОРИЙ

### 32.8. Элемент

Торий широко распространен в природе, так как имеются богатые залежи его основного минерала — монацита, представляющего собой сложный фосфат, содержащий уран, церий и другие лантаниды. Извлечение тория из монацита очень сложная процедура, основные трудности связаны с разрушением прочного монацитового песка и отделением тория от церия и фосфата. Один из методов заключается в кипячении песка с едким натром; нерастворимые гидроксиды затем отделяют и растворяют в соляной кислоте. Если pH раствора довести до 5,8, то весь торий и уран вместе с  $\sim 3\%$  лантанидов осаждаются в виде гидроокисей. Торий экстрагируют трибутилфосфатом из  $>6$  М раствора соляной кислоты или экстрагируют метилизобутилкетон или другим кетоном из растворов азотной кислоты в присутствии избытка солей типа нитрата алюминия в качестве «высаливающего» агента.

Металлический торий получают следующими способами: восстановлением тетрафторида кальция в присутствии хлорида цинка в качестве флюса; восстановлением окиси или тетрафторида кальция магнием или натрием, а также электролизом расплавленной смеси  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{KCN}$  и  $\text{NaCl}$ . Очень чистый металл можно получить термическим разложением паров  $\text{ThI}_4$  на раскаленной нити. Металл

имеет высокую точку плавления ( $1750^\circ$ ), он очень электроположителен; по химической реакционной способности его можно сравнить с металлами группы лантанидов. Он тускнеет на воздухе и в мелкоизмельченном состоянии воспламеняется, реагирует с кипящей водой, с кислородом при  $250^\circ$  и с азотом при  $800^\circ$ . Разбавленные плавиковая, азотная и серная кислоты и концентрированные фосфорная и соляная кислоты медленно взаимодействуют с торием, тогда как концентрированная азотная кислота пассивирует его. При действии на торий горячей 12 н. соляной кислоты образуется черное вещество, по-видимому являющееся [5] комплексным гидридом, состав которого близок к  $\text{ThO}_{1,3}\text{Cl}_{0,7}\text{H}_{1,3}$ .

### 32.9. Бинарные соединения тория

Некоторые типичные соединения тория перечислены в табл. 32.7

Таблица 32.7

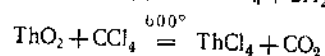
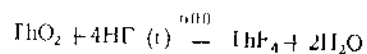
Некоторые соединения тория

Соединение	Внешний вид	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Свойства
$\text{ThO}_2$	Белое кристаллическое вещество, построенное по типу флюорита	3220	Устойчивое, тугоплавкое, растворимо в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$
$\text{ThN}$	Тугоплавкое твердое вещество	2500	Медленно гидролизуетсся водой
$\text{ThS}_2$	Пурпурное твердое вещество	1905	По виду напоминает металл, растворимо в кислотах
$\text{ThCl}_4$	Тетрагональные белые кристаллы	770	Растворимо в воде с последующим гидролизом; кислота Льюиса
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Белые, орторомбические кристаллы		Очень хорошо растворимо в воде, спиртах, кетонах и эфирах
$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	Белое кристаллическое твердое вещество		Осаждается из 50%-ной $\text{HNO}_3$ , очень плохо растворимо
$\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_4$	Белые кристаллы	171	Возгоняется в вакууме при $160^\circ$
$\text{Th}(\text{BH}_4)_4$	То же	204	Возгоняется в вакууме $\sim 40^\circ$
$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	» »		Осаждается из растворов $\text{HNO}_3$ при концентрациях до 2М

**Окись и гидроокись.** Единственный окисел тория  $\text{ThO}_2$  получается при прокаливании его кислородсодержащих солей или гидроксидов. Последняя нерастворима в избытке щелочи, хотя легко пептизируется при нагревании с ионами  $\text{Th}^{\text{IV}}$  или  $\text{Fe}^{\text{III}}$  или разбав-

ленными кислотами; коллоид существует в виде волокон, скручивающихся в сферы в концентрированных золях, но раскручивающихся при разбавлении. Добавление к солям  $\text{Th}^{IV}$  перекиси водорода приводит к образованию нерастворимого белого осадка переменного состава. Осадок содержит, кроме перекиси, избыток анионов, состав его приблизительно следующий:  $\text{Th}(\text{O}_2)_{3,2}\text{X}_{0,5}\text{O}_{0,15}^{2-}$ , но обычно это вещество называют перекисью тория.

Галогениды. Безводные галогениды можно получить сухим способом, используя следующие реакции:



Все они представляют собой белые кристаллические твердые вещества, которые, за исключением  $\text{ThF}_4$ , могут возгоняться в вакууме при 500—600°. Гидратированный тетрафторид осаждается водной плавиковой кислотой из растворов иона  $\text{Th}^{IV}$ , его можно обезводить нагреванием в атмосфере  $\text{HF}$ . Другие галогениды растворимы в кислоте и частично гидролизуются водой. Они ведут себя как кислоты Льюиса и образуют комплексы с аммиаком, аминами, кетонами, спиртами и вообще с донорными молекулами.

Оксогалогениды  $\text{ThOX}_2$  можно получить взаимодействием  $\text{ThO}_2$  и  $\text{ThX}_4$  при 600°; они содержат, по-видимому, цепи  $\text{Th}-\text{O}-\text{Th}-\text{O}$  [6].

Другие бинарные соединения. Непосредственным взаимодействием элементов при повышенных температурах были получены различные бориды, сульфиды, карбиды, нитриды и т. д. Как и другие металлы групп актинидов и лантанидов, торий реагирует с водородом при повышенных температурах. При этом образуются продукты различного строения, но были выделены и охарактеризованы две определенные фазы:  $\text{ThH}_2$  и  $\text{Th}_3\text{H}_{15}$ .

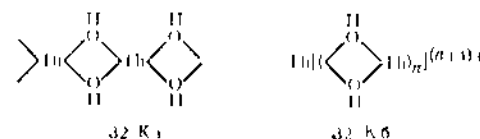
### 32.10. Соли кислородсодержащих кислот, водные растворы и комплексы тория

Соли тория и сильных минеральных кислот обычно кристаллизуются с различным числом молекул воды. Наиболее распространенной солью, служащей в качестве исходного вещества для получения других соединений тория, является нитрат  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль очень хорошо растворима в воде, а также в спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах. Различные реагенты, например гидроокиси, перекиси, фториды, иодаты, оксалаты и фосфаты, дают с растворами солей тория осадки; четыре последних реагента осаж-

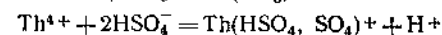
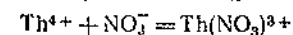
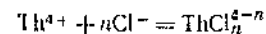
дают торий даже из сильноокислых (6M) растворов. Это позволяет отделять торий от тех элементов, которые не имеют катионов в состоянии окисления III и IV со сходными свойствами.

Ион тория  $\text{Th}^{IV}$  более устойчив к гидролизу, чем другие ионы типа  $\text{M}^{IV}$ , но сильно гидролизуется в водных растворах при pH выше ~3; при этом в зависимости от pH, природы анионов, концентрации и т. д. образуются разнообразные сложные продукты [7]. В растворах перхлоратов основными ионами, по-видимому, являются  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Th}_2(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}_3(\text{OH})^{4+}$ , тогда как конечным продуктом является гексамер  $\text{Th}_6(\text{OH})^{12+}$ ; разумеется, все эти комплексы содержат еще и молекулы воды. Гексамерный ион известен также для  $\text{Nb}^{IV}$  и для  $\text{Ce}^{IV}$  и  $\text{U}^{IV}$ ; в кристаллах сульфатов обнаружены ионы  $[\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  [8].

Атомы металла соединяются между собой гидроксильными или кислородными мостиками. В кристаллах гидроокиси  $\text{Th}(\text{OH})_4$  или в соединении  $\text{Th}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были идентифицированы цепеобразные структуры, повторяющимся фрагментом которых является  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}_2$ , в растворе полимеры могут иметь такую же форму (32 f) или дополнительно сшиваться



Вследствие высокого заряда ион  $\text{Th}^{IV}$  склонен к комплексообразованию, а в растворах со всеми анионами (кроме перхлората) образуются сложные соединения, которые могут к тому же частично гидролизаться и полимеризоваться. Для реакций, примеры которых приведены ниже, были измерены константы равновесия:



Этилендиаминтетрауксусная кислота и подобные ей комплексообразующие агенты образуют с  $\text{Th}$  комплексные анионы [9]; один из них — с диэтилентриаминпентауксусной кислотой ( $\text{H}_5\text{L}$ ) — имеет координационное число восемь —  $\text{H}[\text{ThL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; имеются сведения о том, что в смешанном хелате с нитрилацетатом и N,2-оксиэтил-N, N', N''-этилендиаминтриацетатом координационное число равно девяти [10].

$\text{Th}$ , как и  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  и  $\text{U}$ , образует соли типа  $\text{K}_4[\text{Thox}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , но они быстро гидролизуются в воде. Если исходить из простого предположения о  $d^4sp^3$ -гибридизации, то вакантная d-орбиталь оказывается

способной к дополнительной координации с последующим гидролизом. Это обстоятельство препятствует разделению оптических изомеров, теоретически возможных как для додекаэдра, так и для квадратной антипризмы [11].

Можно получить ряд нитратных комплексов  $M^{II}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]8\text{H}_2\text{O}$ ; показано, что магниевая соль содержит 12-координационный анион с хелатными группами  $\text{NO}_3^-$  [12].

### 32.11. Более низкие состояния окисления тория

О восстановлении  $\text{Th}^{IV}$  в растворах нет никаких сведений. В твердом состоянии известны черный триодид и две формы золотистого диодида [13]. Истинная природа этих веществ, неустойчивых на воздухе и энергично взаимодействующих с водой, еще не установлена. Считают, что триодид содержит ион  $\text{Th}^{3+}$ , но диодид может также иметь структуру  $\text{Th}^{4+}(\text{I}^-)_2(\text{e})_2$ , подобно диодидам некоторых лантанидов (стр. 522).

Сульфиды типа  $\text{ThS}$  и  $\text{Th}_2\text{S}_3$ , по-видимому, содержат ионы  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{S}^{2-}$  с электронами, расположенными в зонах проводимости.

## ПРОТАКТИНИЙ

### 32.12. Элемент

Протактиний  $^{231}\text{Pa}$  входит в состав урановой смолы, но даже в самых богатых рудах содержание его составляет примерно  $1 \cdot 10^{-7}$ .

Протактиний выделяют из отходов, остающихся после извлечения урана из его минералов. Однако вследствие чрезвычайной склонности соединений протактиния к гидролизу как выделение, так и вообще исследование его химических свойств весьма затруднено. В водных растворах образуются полимерные ионы и коллоидные частицы, которые сорбируются на осадках и на стенках посуды. Если растворы не содержат значительных количеств минеральных кислот, комплексообразующих агентов или таких ионов, как  $\text{F}^-$ , то возникающие из-за этого трудности почти непреодолимы.

Протактиний можно извлечь из растворов 2—8 М азотной или соляной кислот при помощи трибутилфосфата, метилизобутилкетона или других органических растворителей, откуда его можно перевести в кислый водный раствор фторида; повторную экстракцию и дальнейшую очистку протактиния производят добавлением к этим растворам иона  $\text{Al}^{3+}$  и борной кислоты, образующих с ионами  $\text{F}^-$  более прочные комплексы, чем протактиний. Можно применять также операцию анионного обмена с использованием смесей плавиковой и

соляной кислот в качестве элюентов, поскольку в этих растворах образуются анионные фторо- или хлоро-комплексы протактиния.

При 12-стадийном процессе из 60 т концентрированных отстоев, образующихся после извлечения урана из руд Бельгийского Конго, химики Британского комитета по атомной энергии выделили около 125 г протактиния. За все время до этого было получено лишь ~1 г Pa. Упомянутый процесс включал выпелачивание Pa из отстоев смесью 4М  $\text{HNO}_3$ —0,5М  $\text{HF}$  с последующей экстракцией  $\text{Pa}^V$  из этих растворов 20%-ным раствором трибутилфосфата в керосине. Затем Pa адсорбировали на водной окиси алюминия, растворяли в смеси  $\text{HCl}$ — $\text{HF}$  и экстрагировали дибутилкетон. Далее следовали анионообменное извлечение из солянокислого раствора и, наконец, осаждение перекисью водорода из разбавленного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Восстановлением тетрафторида Pa барием при  $1400^\circ$  получают блестящий и ковкий металл, тускнеющий на воздухе. Последовательность изменения радиусов металлов Th, Pa и U (1,80, 1,63 и 1,54 Å соответственно) аналогична ряду Zr, Nb, Mo, но отличается от ряда 4f-металлов. Это позволяет предполагать отсутствие 5f-электронов у металлического Pa.

### 32.13. Соединения протактиния(V)

Описано всего лишь несколько соединений  $\text{Pa}^V$ . На рис. 32.4 указаны некоторые из этих соединений и способы их получения.

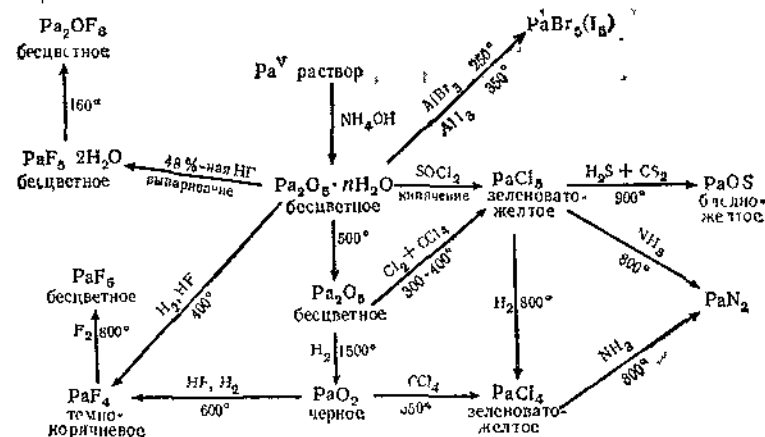


Рис. 32.4. Способы получения соединений протактиния.

**Пятиокись**  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  получается при прокаливании других соединений Pa на воздухе, она имеет кубическую решетку. При нагревании в вакууме образуются сначала черная фаза  $\text{Pa}_2\text{O}_{2,3}$ , а затем окисел  $\text{PaO}_2$ , но протекающие при этом процессы, по-видимому, более сложны.

**Пентафторид** получается в виде белого гигроскопичного твердого вещества при фторировании  $\text{PaF}_4$  [14], он менее летуч, чем пентафториды V, Nb или Ta, но возгоняется в вакууме выше  $500^\circ$ . Он хорошо растворим в 1M или более концентрированной HF. При упаривании раствора  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  в 48%-ном НГ при  $110^\circ$  образуются белые ниты гидрата  $\text{PaF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который при нагревании переходит в  $\text{Pa}_2\text{OF}_8$ , изоморфный  $\text{U}_2\text{F}_9$  и потому, вероятно, имеющий структуру  $\text{F}_4\text{PaOPaF}_4$  [14].

Известны и другие галогениды:  $\text{PaCl}_5$ , возгоняющийся в вакууме при  $160^\circ$  и имеющий моноклинную решетку, но не изоморфный  $\text{TaCl}_5$ .  $\text{PaCl}_5$  легко гидролизует на воздухе и растворяется в тетрагидрофуране.

Получены сульфатные и селенатные комплексы, например  $\text{H}_3\text{PaO}(\text{SO}_4)_3$ , но структуры их точно не установлены [15].

**Химия водных растворов.** Химические свойства  $\text{Pa}^V$  в растворе напоминают в некоторых отношениях свойства Nb и Ta, но они более сложны вследствие гидролиза протактиния. В 1—3M растворах минеральных кислот, по-видимому, существуют различные сложные катионы, но вряд ли там имеется ион  $\text{PaO}_2^+$ ; скорее всего это комплексы типа  $\text{Pa}(\text{OH})_n\text{X}_{m-n-m}^{s-n-m}(\text{H}_2\text{O})_l$ ; они легко гидролизуются с образованием нерастворимых продуктов.

Существование анионных комплексов установлено надежно. Комплексы с фтором, оксалатом и сульфатом не поддаются гидролизу; очень устойчивы цитратный и тартратный комплексы, не реагирующие ни с кислотами, ни с аммиаком. Состав комплексных анионов точно не установлен. Известны соли щелочных металлов ионов  $\text{PaF}_6^{2-}$ ,  $\text{PaF}_7^{3-}$  и  $\text{PaF}_8^{4-}$ . Природа растворов этих солей зависит от условий. В соединении  $\text{K}_2\text{PaF}_7$  координационное число Pa равно 9, а  $\text{PaF}_6$ -группы связаны двойными фторными мостиками в бесконечные цепи [16a]. Желтые гекса- и октахлопропротактинаты(V), например  $\text{CsPaCl}_6$  и  $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{PaCl}_6$ , получены при взаимодействии  $\text{MCl}$  с  $\text{PaCl}_5$  в растворе  $\text{SOCl}_2$  [16b]. Растворы с ионами  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и т. д. также содержат комплексные анионы. Из водных растворов нейтральные комплексы с  $\beta$ -дикетонами, особенно с ТТА, купферроном и алкилфосфорными эфирами, можно экстрагировать бензолом или  $\text{CCl}_4$ .

### 32.14. Соединения протактиния(IV)

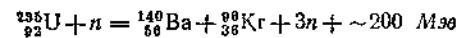
Описаны фториды, хлориды и двуокись протактиния(IV).  $\text{PaF}_4$  имеет высокую температуру плавления и не растворяется в смеси  $\text{HNO}_3$ —HF.  $\text{PaF}_4$  и  $\text{PaCl}_4$  изоморфны соответствующим галогенидам Th и U.  $\text{PaO}_2$  изоморфна двуокисям Th—Am. При восстановлении  $\text{Pa}^{IV}$  амальгамой цинка или ионом  $\text{Cr}^{2+}$  в растворе образуются соединения протактиния в более низких состояниях окисления, но такие растворы быстро окисляются на воздухе. Спектры поглощения растворов  $\text{PaCl}_4$  в  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  близки между собой и напоминают спектр  $\text{Ce}^{III}(4f)$ . Спектры поглощения и спектры ЭПР  $\text{Pa}^{IV}$ , распределенного в решетке  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ , лучше согласуются с  $5f^2$ , чем с  $6d^1$ -конфигурацией, подобные же исследования, проведенные для  $\text{U}^{IV}$ , подтверждают  $5f^2$  конфигурацию этого иона.

### УРАН

### 32.15. Элемент

Уран был открыт Клапротом в 1789 г. До открытия его деления Ганом и Штрассманом в 1939 г. уран почти не имел промышленного значения, его руды служили источником радия, а небольшие количества использовались для окрашивания стекол и керамики, но большую часть урана выбрасывали. Сейчас уран играет важную роль как ядерное горючее, его химическое значение состоит в том, что он является родоначальником последующих трех элементов.

Уран имеет три изотопа:  $^{238}\text{U}$  ( $99,2739 \pm 0,0007\%$ ),  $^{235}\text{U}$  ( $0,7204 \pm 0,0007\%$ ) и  $^{234}\text{U}$  ( $0,0057 \pm 0,007\%$ ).  $^{238}\text{U}$  является первым членом ряда  $(4n+2)$  радиоактивного распада, а  $^{235}\text{U}$  — первым членом ряда  $(4n+3)$ ,  $^{234}\text{U}$  образуется при распаде  $^{238}\text{U}$ . Изотоп  $^{235}\text{U}$  имеет огромное значение, так как при взаимодействии с нейтронами он претерпевает ядерную реакцию расщепления, например

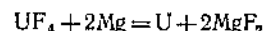


В этом процессе получают две основные группы продуктов деления, и за счет общего дефекта массы выделяется около 200 Мэв энергии ( $1 \text{ Мэв} = 10^6 \text{ эв}$ ,  $1 \text{ эв}$  на атом =  $23,06 \text{ ккал/моль}$ ).

Поскольку при реакции образуются различные осколки, то в среднем за один акт деления освобождается около 2,5 нейтрона. Эти нейтроны несут большой запас энергии и могут поддерживать цепную реакцию; если масса  $^{235}\text{U}$  будет больше некоторого критического значения (несколько килограммов), то реакция приведет к ядерному взрыву. Нейтроны, выделяющиеся при делении, можно замедлить за счет столкновений с атомами водорода, дейтерия или

углерода, и в этих условиях можно проводить самоподдерживающуюся контролируемую цепную реакцию, используя природный уран в соответствующем реакторе. В ядерных реакторах, где горючим служит  $^{235}\text{U}$ , природный уран-238 под действием быстрых нейтронов претерпевает реакцию с захватом нейтрона с образованием  $^{239}\text{Pu}$  (табл. 32.2)

Наиболее важным из широко распространенных источников урана является *урановая смола* — окисел переменного состава, приближающийся к  $\text{UO}_2$ . Местцы выделения урана многочисленны и сложны. На последних стадиях очистки пират уранила обычно экстрагируют растворителем из водных растворов. Для того чтобы металл можно было использовать в ядерных реакциях, он должен быть чрезвычайно чистым и не содержать элементов, способных поглощать быстрые нейтроны, например В или Cd. Металлический уран требуемой чистоты получают восстановлением тетрафторида урана магнием или кальцием



Уран можно также получить восстановлением окисей или галогенидов электроположительными металлами или электролизом расплавленных смесей фторидов

Уран имеет очень высокий удельный вес ( $19,04 \text{ г/см}^3$  при  $25^\circ$ ) и образует три кристаллические модификации ниже точки плавления ( $1132^\circ$ ). Для него известен ряд интерметаллических соединений, например  $\text{U}_6\text{Mn}$ ,  $\text{U}_6\text{Ni}$ ,  $\text{USn}_3$  и т. д., но вследствие своей уникальной кристаллической структуры он редко образует твердые растворы. Уран химически активен и непосредственно реагирует с большинством элементов периодической системы. На воздухе его поверхность быстро покрывается желтой, а затем черной пленкой, не обладающей защитным действием. Тонкоизмельченный уран часто воспламеняется. Реакция с водой носит сложный характер; с кипящей водой образуются  $\text{UO}_2$  и водород, последний реагирует с металлом, образуя гидрид, который способствует дальнейшим превращениям. Уран быстро растворяется в соляной (часто при этом остается черный осадок, ср. с торием) и азотной кислотах, но медленно в серной, фосфорной и плавиковой кислотах. Он не взаимодействует со щелочами.

### 32.16. Соединения урана

Химия урана разнообразна и сложна; пожалуй, это один из наиболее подробно изученных металлов. Здесь будут рассмотрены только некоторые наиболее важные его химические свойства. В табл. 32.8 перечислены самые распространенные соединения урана.

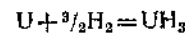
Некоторые характерные соединения урана<sup>a</sup>  
(см. также табл. 32.9)

Таблица 32.8

Соединение	Внешний вид	Темп. плавления, °C	Свойства
$\text{UO}_2$	Черно-коричневые кристаллы с центрированной кубической решеткой	2800	Растворима в азотной кислоте, химически инертна
$\text{UC}$	Черный	2500	Построен по типу $\text{NaCl}$ , гидролизуетея кислотами
$\text{U}_3\text{Si}_2$	Тетрагональные кристаллы	1665	Химически инертен, напоминает металл
$\text{U}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_4$	Зеленого цвета	175	Растворимо в органических растворителях, возгоняется в вакууме
$\text{U}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	Темно-коричневого цвета		Жидкость перегоняется без разложения, легко гидролизуетея водой
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{UCl}$	Красные кристаллы	260	Чувствительно к воздуху, растворимо в воде с образованием катионов
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Желтые кристаллы		Растворимо в воде в простых и сложных эфирах спиртах и т. д.
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	Желтое твердое вещество	578	Растворимо в воде, образует гидраты, нерастворимо в ацетате натрия
$\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	Бледно-желтое кристаллическое твердое вещество		

<sup>a</sup> Был изучен стехиометрический состав и свойства соединений  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ ,  $\text{Am}$ , которые оказались близкими к свойствам урановых аналогов; соединения ионов  $3+$  и  $4+$  также часто похожи на соединения лантанидов.

**Гидрид урана.** Металлический уран быстро реагирует с водородом при  $250\text{—}300^\circ$ ; при этом образуется черный порошок. Реакция обратима



При несколько более высоких температурах гидрид разлагается с образованием чрезвычайно реакционноспособного мелкодисперсного металла. Изучение изоструктурного гидриду дейтерида при помощи рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов показывает, что атомы дейтерия расположены в вершинах несколько искаженного тетраэдра на равных расстояниях от четырех атомов урана, не обнаружено связей  $\text{U—U}$ , расстояние  $\text{U—D}$  равно  $2,32 \text{ \AA}$ . Можно получить и стехиометрический гидрид  $\text{UH}_3$ , но он менее устойчив, чем продукт с небольшим дефицитом водорода.

Гидрид химически очень активен и воспламеняется на воздухе; он часто более удобен для получения соединений урана, чем массивный металл (рис 32.5).

**Оксиды урана.** Система U—O принадлежит к числу наиболее сложных окисных систем, что отчасти объясняется наличием нескольких состояний окисления, сравнимых по устойчивости.

Отклонение от стехиометрии является здесь уже не исключением, а правилом, и стехиометрические формулы следует рассматривать как идеальные [17]. Так, двуокись  $\text{UO}_2$  может содержать из-

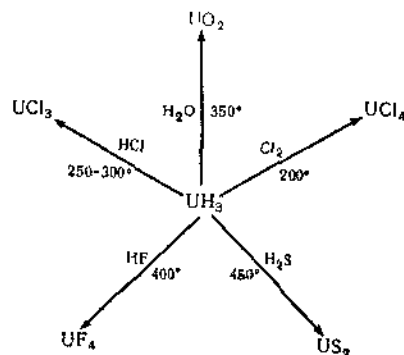
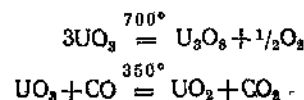


Рис 32.5. Некоторые реакции  $\text{UH}_3$ .

быток кислорода до 10%, не обнаруживая заметных структурных изменений, и фаза  $\text{UO}_2$  может иметь состав  $\text{UO}_2\text{—UO}_{2,25}$ . Основными оксидами являются коричневатая  $\text{UO}_2$ , зеленоватая  $\text{U}_3\text{O}_8$  и желто-оранжевая  $\text{UO}_3$ . Каждый из этих оксидов имеет несколько кристаллических модификаций, различающихся термической и термодинамической устойчивостью и окраской. Тревокси  $\text{UO}_3$  [18] образуется при разложении нитрата уранила при  $350^\circ$  или, что еще лучше, из диураната аммония

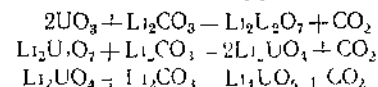


Одна из кристаллических модификаций имеет слоистую структуру, в которой уранил-ионы связаны мостиками U—O—U через экваториальные атомы кислорода. Такой же тип структуры наблюдается и у  $\text{UO}_2\text{F}_2$  (мостики из F), и у некоторых уранатов. Другие оксиды можно получить по реакциям.



Все оксиды легко растворяются в азотной кислоте с образованием солей иона  $\text{UO}_2^{2+}$ . Добавление перекиси к растворам уранила при pH 2,5—3,5 приводит к образованию бледно-желтого осадка с приблизительной формулой  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Широкополосный спектр ЯМР, а также анализ на содержание перекиси показывают, что это соединение является перекисью уранила  $\text{UO}_2^{2+}(\text{O}_2^{2-}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которая содержит около 15%  $\text{UO}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{H})$  или  $\text{UO}(\text{OH})_2(\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Уранаты.** При спекании оксидов урана с карбонатами щелочных или щелочноземельных металлов, а также при термическом разложении солей аниона уранилацетата образуются желтые или оранжевые вещества, обычно называемые уранатами [19], например:



К указанным уранатам могут дополнительно присоединяться и другие оксиды металлов с образованием тройных соединений, которые скорее всего являются смешанными оксидами [20]. Уранаты обычно отвечают стехиометрическим формулам  $\text{M}_2^+\text{U}_2\text{O}_{7+x}$ , но известны также  $\text{M}_4^+\text{UO}_6$ ,  $\text{M}_4^+\text{UO}_8$  и т.д. Наиболее распространен диуранат аммония, о котором говорилось выше. Он получается при добавлении водного раствора аммиака к растворам уранила нитрата. В отличие от Mo и W, изо- или гетерополуурановые ионы в растворе, по-видимому, не существуют.

Уранаты щелочноземельных металлов не содержат отдельных ионов, таких, как  $\text{UO}_4^{2-}$ ; атомы кислорода в них координированы несимметрично, так что имеются две короткие связи U—O ( $\sim 1,92$  А), как-токое подобие уранильной группы, и две длинные, расположенные в плоскости, перпендикулярной к оси коротких связей O—U—O, что ведет к образованию цепей или слоистой решетки. Однако  $\text{Na}_4\text{UO}_6$  и  $\text{M}_4\text{UO}_6$  не содержат подобных уранильных групп, в соединении  $\text{Na}_4\text{UO}_6$  октаэдры  $\text{UO}_6$  связаны в цепи при помощи атомов кислорода, находящихся в противоположных углах каждого октаэдра; так образуются бесконечные цепи —U—O—U—O— с плоскими группами  $\text{UO}_4$ , перпендикулярными к цепи, связи U—O в цепи длиннее, чем в группе  $\text{UO}_4$ .

**Галогениды урана.** Основные галогениды урана приведены в табл. 32.9. Их химические, структурные и термодинамические свойства изучены довольно подробно. Трифторид урана представляет собой нелетучее кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, напоминающее фториды лантана; оно нерастворимо в воде или разбавленных кислотах и получается при восстановлении  $\text{UF}_4$  алюминием

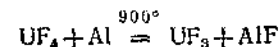


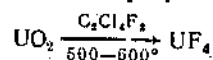


Таблица 32.9

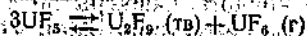
Галогениды урана

III	IV	V	VI
UF <sub>3</sub> зеленый	UF <sub>4</sub> зеленый	U <sub>2</sub> F <sub>9</sub> черный	UF <sub>6</sub> белый
UCl <sub>3</sub> красный	UCl <sub>4</sub> зеленый	U <sub>4</sub> F <sub>14</sub> черный	UCl <sub>5</sub> красно-коричневый
UBr <sub>3</sub> красный	UBr <sub>4</sub> коричневый	—	—
UI <sub>3</sub> черный	UI <sub>4</sub> черный	—	—

Гидратированный тетрафторид можно получить осаждением из раствора иона U<sup>IV</sup>, а безводный фторид — реакцией типа



UF<sub>4</sub> представляет собой нелетучее твердое вещество, нерастворимое в воде, но легко растворимое в присутствии окислителей. Гексафторид UF<sub>6</sub> получается при действии фтора на низшие фториды; он образует бесцветные кристаллы с т. пл. 64,1° и давлением паров 115 мм рт. ст. при 25°. Это единственное легкодоступное летучее соединение урана; его физические свойства хорошо изучены, так как разделение изотопов урана с целью получения чистого ядерного горючего <sup>235</sup>U проводили методом термодиффузии UF<sub>6</sub> в газовой фазе. Установлено, что в газовой фазе он имеет октаэдрическую структуру, а в кристаллическом состоянии октаэдры подвергаются небольшому тетрагональному искажению. UF<sub>6</sub> является сильным фторирующим агентом, способным фторировать многие соединения, например CS<sub>2</sub> в SF<sub>6</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и т. д. [21]. Гексафторид урана легко гидролизуется водой. Промежуточные фториды UF<sub>5</sub>, U<sub>2</sub>F<sub>9</sub> и U<sub>4</sub>F<sub>14</sub> образуются при взаимодействии UF<sub>6</sub> и UF<sub>4</sub>, которые легко диспропорционируют, например



UF<sub>5</sub> получается при обработке UF<sub>4</sub> фтором при 240° или UF<sub>6</sub> бромистым водородом при 65° [22]; он имеет полимерную цепную структуру. В U<sub>2</sub>F<sub>9</sub> все атомы урана кристаллографически идентичны, каждый из них имеет координационное число девять; черная окраска, по-видимому, обусловлена переходами с переносом заряда, при которых в возбужденном состоянии атомы урана имеют формальные заряды 4+ и 5+.

Трихлорид урана можно получить только при полном отсутствии воды, например при действии HCl на UH<sub>3</sub>; водные растворы, обра-

зующиеся при восстановлении кислых растворов иона UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> амальгамой цинка, на воздухе вновь легко окисляются до U<sup>IV</sup>. Из хлоридов наиболее важен UCl<sub>4</sub>, который проще всего получать хлорированием UO<sub>2</sub> в жидкой фазе и кипячением UO<sub>2</sub> с гексахлорпропиленом. По-видимому, сначала получается UF<sub>6</sub>, который затем претерпевает термическое разложение. UCl<sub>4</sub> растворим в полярных органических растворителях и в воде. Пента- и гексахлориды растворимы в CCl<sub>4</sub>; они бурно гидролизуются водой. UCl<sub>5</sub> при нагревании диспропорционирует, но его можно выделить охлаждением газообразных продуктов реакции по схеме



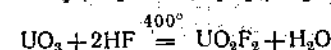
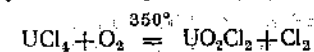
Бромиды и иодиды образуются при непосредственном взаимодействии элементов; тетранодид неустойчив.

Галогенидные комплексы. Все галогениды могут образовывать комплексы; лучше всего изучены комплексы с F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>. Их можно получить взаимодействием галогенида урана с галогенидами щелочных металлов в расплаве или в таких растворителях, как SOCl<sub>2</sub>, а в случае фторидов иногда и в водных растворах.

Так, для U<sup>IV</sup> и U<sup>V</sup> известны [23] желтые соли типа K<sub>2</sub>UCl<sub>6</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]UCl<sub>6</sub> и [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]UCl<sub>5</sub>; UCl<sub>5</sub> также реагирует с PCl<sub>5</sub>, образуя [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[UCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Фторидные комплексы, например анионы зеленого цвета UF<sub>5</sub><sup>-</sup>, UF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, UF<sub>7</sub><sup>3-</sup>, UF<sub>8</sub><sup>4-</sup>, можно получить, проводя реакции в запаянных трубках или растворя UF<sub>4</sub> в RbF; наиболее интересна стабилизация U<sup>V</sup> в водных растворах (см. ниже) в виде фторсодержащего комплексного иона [25a]. Так, темно-голубые растворы UF<sub>5</sub> в 48%-ной HF лишь слабо окисляются на воздухе; при охлаждении из них выпадают крупные синие кристаллы HUF<sub>6</sub>·2,5H<sub>2</sub>O. При разбавлении водой происходит гидролиз до UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и нерастворимого UF<sub>4</sub>, но добавление фторидов рубидия или цезия снова приводит к образованию устойчивых синих солей, изоструктурных CsNb(Ta)F<sub>6</sub>. Эти соли легче всего получить [25b] взаимодействием UF<sub>5</sub> и MF в жидкой плавиковой кислоте. Спектры поглощения их указывают на почти октаэдрическую симметрию [26a]. Установлено, что в натриевых и калиевых солях U<sup>VI</sup> имеются ионы UF<sub>7</sub><sup>-</sup> и UF<sub>8</sub><sup>2-</sup> [26b].

Оксогоалогениды. Устойчивые соединения уранила UO<sub>2</sub>X<sub>2</sub> растворимы в воде. Их получают следующим образом:



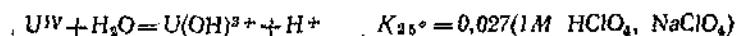
Другие бинарные соединения. Непосредственное взаимодействие урана с B, C, Si, N, P, As, Sb, Se, S, Te и т. д. приводит к обра-

зованию соединений, обладающих некоторыми свойствами металлов. Эти соединения, как и окислы, часто нестехиометричны. Некоторые из них, например силициды, химически инертны, а сульфиды, особенно  $US$ , можно использовать в качестве огнеупоров.

### 32.17. Химия водных растворов урана

В водных растворах уран может существовать в четырех состояниях окисления, в соответствующих условиях могут происходить реакции комплексообразования с любыми ионами (кроме  $ClO_4^-$ ), а также реакции гидролиза, приводящие к образованию полимерных ионов. Все это очень усложняет химию водных растворов урана. Окислительно-восстановительные потенциалы соединений урана в 1М растворе  $HClO_4$  приведены в табл. 32.4; в присутствии других анионов эти значения изменяются. Так, пара  $U^{IV}/U^{III}$  в 1М  $HClO_4$  имеет потенциал  $-0,631$  в, а в 1М  $HCl$   $-0,640$  в. Простые ионы урана и их свойства перечислены в табл. 32.5. Водные растворы урановых солей имеют кислую реакцию вследствие гидролиза, который усиливается в ряду  $U^{III} < UO_2^{2+} < U^{IV}$ . Растворы  $UO_2^{2+}$  и  $U^{IV}$  изучены очень подробно. Основными продуктами гидролиза  $UO_2^{2+}$  при  $25^\circ$  являются  $UO_2OH^+$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  и  $(UO_2)_3(OH)_3^+$ , но система очень сложна и состав образующихся комплексов определяется средой; при высоких температурах наиболее устойчивы мономеры. Скорость гидролиза  $UO_2^{2+}$  возрастает с температурой [27]. Высокую растворимость  $UO_2^{2+}$  в присутствии иона уранила объясняют образованием иона  $UO_2OH^+$ , а также образованием полимерного соединения с гидроксильными мостиками [28].

Ион  $U^{IV}$  в 1М растворах кислот слабо гидролизует



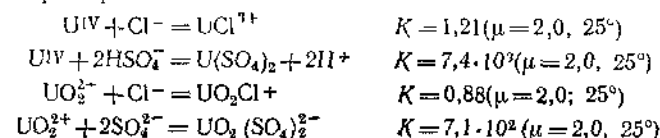
В менее кислых растворах могут образоваться полиядерные комплексы. Ион  $U^{IV}$  в кислых растворах (ср.  $Th^{IV}$ ) осаждается анионами  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $IO_3^-$ .

Ион урана(V)  $UO_2^+$  чрезвычайно неустойчив и сразу диспропорционирует; чаще всего он образуется только в качестве промежуточного продукта, хотя его существование было установлено полярографически.

Он является также промежуточным продуктом в реакциях фотохимического восстановления ионов уранила в присутствии сахарозы и других подобных веществ. Этот ион наиболее устойчив в интервале значений pH 2,0—4,0, где реакция диспропорционирования с образованием  $U^{IV}$  и  $UO_2^{2+}$  протекает чрезвычайно медленно: при электролитическом восстановлении  $UO_2^{2+}$  или при растворении

$UCl_6$  можно получить растворы этого иона в миллимолярной концентрации. Как отмечалось выше, ион  $UO_2^+$  можно стабилизировать в растворах  $HF$  в виде комплексного аниона  $UF_6^-$ .

Спектроскопические и другие исследования показали, что часто в водных растворах  $UO_2^{2+}$  и  $U^{IV}$  легко образуются комплексные ионы, например



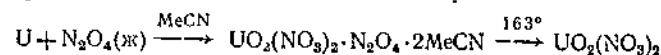
Существуют также нитратные комплексы; растворы  $U^{IV}$  в присутствии нитратов содержат  $[U(NO_3)(H_2O)_4]^{3+}$  и другие подобные ионы, в концентрированной азотной кислоте, по-видимому, образуется  $[U(NO_3)_6]^{4-}$ , который можно осадить в виде цезиевой соли [29].

Был изучен механизм восстановления  $UO_2^{2+}$ , в частности, ионом  $Cr^{2+}$ , и оказалось, что при этом в качестве промежуточного продукта образуется комплексный ион [30], вероятно, состава  $[(H_2O)_5Cr^{III}-O-UO_2(H_2O)_n]^{4+}$ , который далее превращается в  $Cr^{III}$  и  $U^{IV}$ . Подобный же промежуточный комплекс образуется и при восстановлении  $PuO_2^{2+}$ , а для  $Np$  промежуточный продукт был даже выделен ионообменным путем [31]. Уместно отметить, что подробно изучен и обратный процесс — окисление  $U^{IV}$  различными агентами [32], который возможен лишь благодаря тому, что обмен  $UO_2^{2+}$  с водой протекает медленно. С помощью меченых атомов  $^{18}O$  было обнаружено, что при окислении  $U^{IV}$  действием  $PbO_2$ ,  $H_2O_2$  или  $MnO_2$  в образующемся  $UO_2^{2+}$  практически все атомы кислорода переходят от твердого окислителя, тогда как в случае окисления  $O_2$  и  $O_3$  от окислителя к  $U^{IV}$  переходит только один атом кислорода. Комплексные ионы образуются также с цитратом и анионами других органических кислот, с тиоцианатом, диалкилдитиокарбама-тами и фосфатами. Интерес к последним соединениям обусловлен тем, что уран встречается в природе в фосфатных минералах. Известны катионы типа  $UO_2H_2PO_4^+$ ,  $UO_2H_3PO_3^+$ , а при высоких концентрациях и анионные комплексы.

### 32.18. Соли уранила

Это наиболее распространенные урановые соли; самым известным из них является нитрат, кристаллизующийся с 6, 3 или 2 молекулами воды в зависимости от того, является ли исходная азотная кислота разбавленной, концентрированной или дымящей. Отличительной особенностью нитрата является его растворимость в многочисленных простых и сложных эфирах, спиртах и кетонах и способ-

ность распределяться между органической и водной фазами. Нитрат также легко экстрагируется из водных растворов, что лежит в основе классического способа выделения и очистки урана, так как никакие другие нитраты металлов (за исключением других актинидных ионов  $\text{MO}_2^{2+}$ ) не экстрагируются. Вопросам экстракции солей уранила посвящено очень много работ; определена фазовая диаграмма системы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$  — растворитель. В присутствии «высаливающих» агентов, например  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , коэффициент распределения возрастает настолько, что этот способ разделения можно использовать в промышленности. Изучение органической фазы показало, что  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  переходит в растворитель вместе с четырьмя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , но что нонизация почти или совсем не имеет места и нитрат, без сомнения, координирован в экваториальной плоскости системы  $\text{UO}_2$ . Наилучшим экстрагентом уранилнитрата, не требующим добавления высаливающих агентов, является трибутилфосфат. Безводный уранилнитрат [33] получается по реакции



Уранил образует соли также с органическими кислотами, сульфатом, галогенидами и т. д., воднорастворимый ацетат в присутствии избытка ацетата натрия в разбавленной уксусной кислоте дает кристаллический осадок  $\text{NaUO}_2(\text{OCOCH}_3)_3$ .

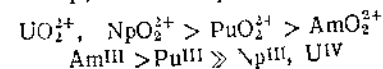
### НЕПТУНИЙ, ПЛУТОНИЙ И АМЕРИЦИЙ

#### 32.19. Выделение элементов

Известно несколько изотопов этих элементов. В табл. 32.2 приведены наиболее важные и долгоживущие изотопы, которые можно получить в макроколичествах.  $^{237}\text{Np}$  и  $^{239}\text{Pu}$  образуются в тепло выделяющих элементах (твэлах) ядерных реакторов, работающих на урановом топливе. Таким образом были выделены килограммы плутония.  $^{237}\text{Np}$  встречается в небольших количествах; его получают прежде всего с целью превращения в  $^{238}\text{Pu}$  путем облучения  $\text{NpO}_2$  нейтронами.  $^{238}\text{Pu}$  используется как источник энергии в спутниках [34]. Америций образуется при интенсивном облучении нейтронами чистого плутония. Выделение этих элементов связано с большими трудностями, к числу которых относятся получение дорогостоящего исходного сырья и удаление опасных продуктов деления, которые немедленно образуются в количествах, сравнимых с количествами самих синтезированных элементов. Затруднения химического характера и необходимость работы с сильно радиоактивными веществ-

вами (а в случае плутония дополнительная опасность — чрезвычайно высокая токсичность его, так как уже 1 мкг может оказывать смертельной дозой) обусловили развитие методов управления на расстоянии. Чтобы осуществлять выделение этих элементов из твэлов в больших масштабах, потребовалось подробное исследование влияния излучения на применяемые в этом процессе оборудование и реактивы. Существует много способов разделения  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$  и  $\text{Am}$ , основанных на различной способности их к осаждению и экстракции растворителем, различной летучести соединений и т. д.; здесь будет дано лишь краткое описание этих методов. Наиболее важные из них основаны на следующих химических свойствах:

1. *Устойчивость различных состояний окисления:* По устойчивости основные ионы  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$  и  $\text{Am}$  располагаются в следующий ряд:



Если подобрать подходящие окислители и восстановители, то можно (см. также табл. 32.5) получить раствор, содержащий элементы в разных состояниях окисления, после чего их можно разделить осаждением или экстракцией растворителем. Так,  $\text{Pu}$  легко окисляется до  $\text{PuO}_2^{2+}$ , тогда как  $\text{Am}$  в тех же условиях остается в виде  $\text{Am}^{\text{III}}$ ; при этом  $\text{PuO}_2^{2+}$  можно удалить экстракцией, а  $\text{Am}^{\text{III}}$  — осаждением в виде  $\text{AmF}_3$ .

2. *Способность к экстракции органическими растворителями.* Как указывалось ранее, ионы  $\text{MO}_2^{2+}$  можно переводить из нитратных растворов в органические растворители. Ионы  $\text{M}^{\text{IV}}$  экстрагируются из растворов 6*M* азотной кислоты трибутилфосфатом в кerosине; таким же путем можно экстрагировать ионы  $\text{M}^{\text{III}}$  из 10—16*M* азотной кислоты; соседние актиниды удастся отделить путем подбора соответствующих условий.

3. *Реакции осаждения.* Только ионы  $\text{M}^{\text{III}}$  и  $\text{M}^{\text{IV}}$  образуют нерастворимые фториды и фосфаты в кислых растворах. Элементы в более высоких состояниях окисления либо вовсе не осаждаются, либо их осаждение можно предотвратить добавлением комплексообразующих ионов, например сульфата и др.

4. *Ионный обмен.* Метод разделения актинидов на ионообменных смолах (катионных и анионных) наиболее пригоден для небольших количеств вещества. Этот метод будет описан ниже, так как установлено, что он дает наилучшие результаты при разделении транс-америциевых элементов.

Ниже приведены примеры отделения плутония от урана; аналогичные методы, основанные на тех же принципах, применяют для разделения  $\text{Np}$  и  $\text{Am}$ . Плутоний извлекают из жидкости, образующейся при растворении твэлов вместе с их защитной (обычно алюминиевой) оболочкой в азотной кислоте. Для удаления основной

массы продуктов деления многократно повторяют операции окисления — восстановления в сочетании с экстракцией растворителями и (или) методами осаждения. Однако некоторые элементы, особенно рутений, образующий катионные, нейтральные и анионные нитрозильные комплексы, требуют специальных методов удаления. Исходный раствор уранилнитрата содержит  $Pu^{IV}$ , так как азотная кислота не окисляет  $Pu^{IV}$  до  $Pu^V$  или  $Pu^{VI}$ .

1. Методика с использованием метилизобутилкетона (гексона) приведена на схеме 32.1

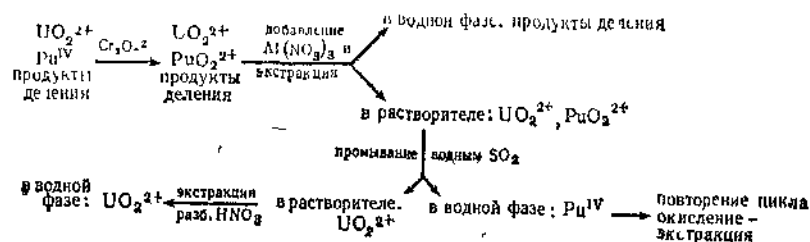
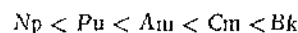


Схема 32.1

2. Методика с использованием трибутилфосфата. Коэффициент распределения для растворов в 6 н. азотной кислоте изменяется в ряду  $Pu^{IV} > PuO_2^{2+}$ ;  $Np^{IV} \sim NpO_2^{2+} \gg Pu^{III}$ ;  $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+}$ ; ионы  $M^{III}$  в 6М кислоте имеют очень низкие коэффициенты распределения, но в растворах 12М  $HCl$  или 16М  $HNO_3$  степень извлечения возрастает в последовательности



При отделении U от Pu для перевода всего плутония в  $Pu^{IV}$  после добавления  $NO_2^-$  используют операции, указанные на схеме 32.2:

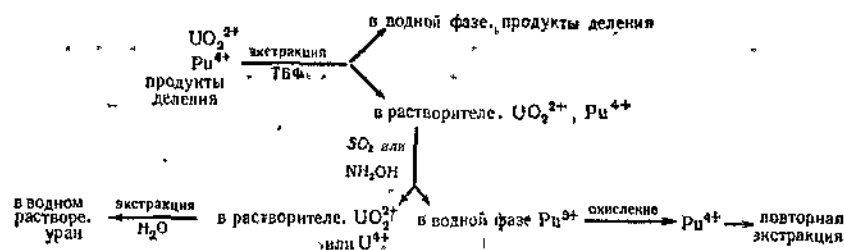


Схема 32.2

Извлечение  $^{237}Np$  основано на тех же принципах разделения окислительных состояний и экстракции растворителями [35]. Плутоний восстанавливается солью  $Fe^{II}$  сульфаминовой кислоты с гидразином до неэкстрагируемого  $Pu^{III}$ , тогда как  $Np$  остается в растворе,

из которого его можно извлечь водой и таким образом отделить от урана.

3. Цикл с фторидом лантана. Этот классический метод был впервые предложен МакМилланом и Абелсоном для выделения плутония, но его можно успешно применять и в других случаях. Отделение U от Pu проводят по схеме 32.3.

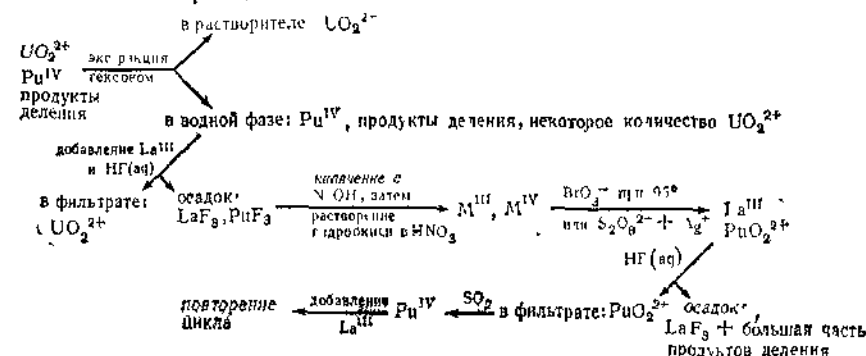


Схема 32.3

Описанный цикл повторяют с постоянно уменьшающимися количествами соли лантана и соответственно с меньшими объемами раствора, до тех пор пока не получат практически чистую плутония. Этот фторидный цикл применяют также в сочетании с предварительным осаждением  $Pu^{IV}$  на фосфате висмута в качестве носителя.

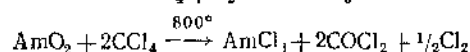
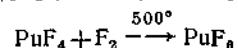
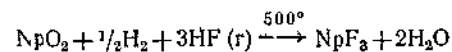
### 32.20. Элементы и бинарные соединения

Металлические  $Np$ ,  $Pu$  и  $Am$  [36] получают тем же способом, что и  $U$ , — восстановлением фторидов литием или барием при  $\sim 1200^\circ$ , это серебристые металлы, химически очень активные. Металлический плутоний обладает уникальным свойством — ниже точки плавления он существует по крайней мере в виде шести аллотропных модификаций. Все эти модификации различаются по плотности, коэффициенту расширения и удельному сопротивлению. Любопытно, что если при нагревании эти фазы расширяются, их электрическое сопротивление падает. По физическим свойствам металлический америций гораздо больше напоминает металлы группы лантанидов, чем  $U$ ,  $Np$  или  $Pu$ .

Оксиды. Все три системы оксидов способны образовывать различные твердые растворы и нестехиометрические фазы. Оксиды типа  $MO$  являются соединениями включения. Двоукиси  $Np$ ,  $Pu$

и Ам получают при нагревании на воздухе нитратов или гидроокисей элементов в любом состоянии окисления; они изоструктурны  $\text{UO}_2$ . Обычно  $\text{PuO}_2$  нестехиометрична и может иметь различную окраску, однако прокаливание при  $1200^\circ$  приводит к стехиометрическому составу [37]. В особых условиях можно получить окисел  $\text{Np}_2\text{O}_8$ , изоморфный  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Действием озона на суспензию гидроокисей  $\text{M}^{\text{IV}}$  можно получить гидратированные *трехокиси* [38]: коричневую  $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и красно-желтую  $\text{PuO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ ; в отличие от U, который тоже дает  $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ , безводные трехокиси Np и Pu не известны. Выше  $300^\circ$  образуется черная  $\text{Np}_2\text{O}_5$ . Окислы  $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Np}_2\text{O}_5$  можно также получить окислением расплавов в  $\text{LiClO}_4$  [39]. Восстановление  $\text{AmO}_2$  водородом при  $600^\circ$  приводит к образованию красновато-коричневого диморфного  $\text{Am}_2\text{O}_3$  — первого в ряду актиноидов полутрехвалентного окисла лантанидного типа.

**Галогениды** перечислены в табл. 32.10. Галогениды Np, Pu и Am изоструктурны галогенидам урана и подобны им химически. Соединения в высшем состоянии окисления обладают пониженной устойчивостью, что характерно и для последующих элементов. Галогениды Np, Pu и Am получают аналогично соединениям урана:



Фториды  $\text{MF}_3$  и  $\text{MF}_4$  можно осадить из водных растворов в виде гидратов. Хорошо изучены летучие гексафториды, их температуры плавления и устойчивость понижаются в последовательности  $\text{U} > \text{Np} > \text{Pu}$ .  $\text{PuF}_6$  значительно менее устойчив, чем  $\text{UF}_6$ , так что при равновесии парциальное давление  $\text{PuF}_6$  составляет лишь 0,004% давления фтора. Поэтому  $\text{PuF}_6$ , образующийся в результате фторирования  $\text{PuF}_4$  при  $750^\circ$ , следует немедленно вымораживать жидким азотом. Это соединение также претерпевает самопроизвольный распад за счет собственного  $\alpha$ -излучения, особенно в твердом состоянии; оно требует чрезвычайно осторожного обращения вследствие токсичности плутония. В молекуле  $\text{PuF}_6$  имеется два несвязывающих 5f-электрона, поэтому вещество должно быть парамагнитно; однако, как и  $\text{UF}_6$ , где все валентные электроны участвуют в образовании связи, он обнаруживает лишь небольшой парамагнетизм, не зависящий от температуры. Это явление объясняется расщеплением f-уровней под действием поля лигандов с образованием низколежащей орбитали, на которой находятся два электрона.

В соответствии с данными ЭПР и спектрами поглощения  $\text{NpF}_6$  имеет конфигурацию  $5f^2$ . Октаэдрическое поле расщепляет семикрат-

Таблица 32.10

Галогениды Np, Pu и Am <sup>a</sup>		
III	IV	VI
$\text{NpF}_3$ пурпурно-черный	$\text{NpF}_4$ зеленые	$\text{NpF}_6$ оранжевый, т. пл. $55,1^\circ$
$\text{PuF}_3$ пурпурный	$\text{PuF}_4$ коричневый	$\text{PuF}_6$ красно-коричневый, т. пл. $51,6^\circ$
$\text{AmF}_3$ ярко розовый	$\text{AmF}_4$ рыжевато-коричневый	—
$\text{NpCl}_3$ белый	$\text{NpCl}_4$ красно-коричневый	—
$\text{PuCl}_3$ изумрудный	—	—
$\text{AmCl}_3$ ярко розовый	—	—
$\text{NpBr}_3$ зеленые	$\text{NpBr}_4$ красно-коричневые	—
$\text{PuBr}_3$ зеленые	—	—
$\text{AmBr}_3$ белый	—	—
$\text{NpI}_3$ коричневые	—	—
$\text{PuI}_3$ зеленый	—	—
$\text{AmI}_3$ желтый	—	—

<sup>a</sup> Существуют также оксогоалогениды  $\text{PuOX}$  и  $\text{AmOCl}$

но вырожденные 5f-орбитали, и в результате основное состояние оказывается вырожденным только по спину. Гашение орбитального углового момента аналогично явлению, наблюдавшемуся в первом ряду переходных d-элементов. Это еще раз доказывает, что 5f-электроны актиноидов значительно ближе по энергиям к валентным электронам, чем 4f-электроны лантанидов.  $\text{NpF}_6$  в твердом состоянии имеет слегка искаженную конфигурацию. Изучение магнитных свойств  $\text{NpF}_6$  при разбавлении гексафторидом урана показало, что его магнетизм зависит от координационного окружения.

**Другие соединения.** Известно довольно много соединений, особенно для плутония; большинство из них напоминает урановые аналоги. Гидридные системы Np, Pu и Am больше похожи на гидриды тория, чем на гидриды урана, и очень сложны. Помимо стехиометрических гидридов, например  $\text{PuH}_2$  и  $\text{AmH}_2$ , существуют и нестехиометрические вплоть до  $\text{MH}_{2,7}$ .

Как и для урана, для Np, Pu и Am известны многие комплексные соли, например  $\text{Cs}_2\text{PuCl}_6$ ,  $\text{NaPuF}_6$ ,  $\text{KPuO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{NaPu}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsNp}(\text{NO}_3)_6$ . Простой твердый гидратированный нитрат  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  образуется при выпаривании раствора нитрата  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ ; при  $150\text{--}180^\circ$  на воздухе он переходит в  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pu}^{\text{V}}$  существует также в виде солей ионов  $\text{PuF}_2^{+}$  и  $\text{PuF}_6^{-}$  [40].

### 32.21. Химия водных растворов нептуния, плутония и америция

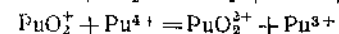
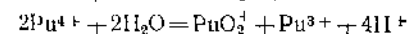
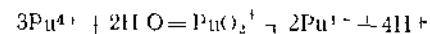
Значения окислительно-восстановительных потенциалов приведены в табл. 32.4, а свойства, характеризующие общую устойчивость ионов, — в табл. 32.5.

Водные растворы  $\text{Pu}^{\text{V,VI}}$  и  $\text{Am}^{\text{V,VI}}$  и особенно  $\text{Am}^{\text{IV}}$  претерпевают быстрое самовосстановление за счет  $\alpha$ -излучения.

Для  $\text{Np}$  потенциалы четырех состояний окисления сильно отличаются друг от друга, как и для урана, но в случае  $\text{NpO}_2^{2+}$  состояние  $\text{Np}^{\text{V}}$  относительно устойчиво. Как было показано [41a], существовавшее ранее мнение, будто  $\text{NpO}_2^{2+}$  восстанавливается ионом  $\text{Cl}^-$ , неверно, этот процесс идет только в присутствии катализатора — платины — и скорость его очень мала. В случае  $\text{Pu}$  потенциалы мало различаются, и в 1М  $\text{HClO}_4$  все четыре степени окисления плутония могут сосуществовать в значительных концентрациях;  $\text{PuO}_2^{2+}$  становится тем устойчивее, чем меньше кислотность, так как потенциал пары сильно зависит от концентрации ионов водорода. Ионы  $\text{Am}^{\text{III}}$ ,  $\text{AmO}_2^{2+}$  и  $\text{AmO}_2^+$  достаточно устойчивы, чтобы существовать в заметных концентрациях; чаще всего встречается ион  $\text{Am}^{\text{III}}$ ; чтобы получить  $\text{Am}$  в более высоком состоянии окисления, требуется энергичное окисление. Для стабилизации  $\text{Am}^{\text{IV}}$  лучше всего использовать щелочные растворы, в 1М растворе щелочи потенциал пары  $\text{Am}(\text{OH})_3 - \text{Am}(\text{OH})_2$  имеет значение +0,5 в, т. е. почти на 2 в ниже, чем у пары  $\text{Am}^{\text{IV}}/\text{Am}^{\text{III}}$  в кислом растворе. Так, ярко-розовый  $\text{Am}(\text{OH})_3$  легко превращается в черный  $\text{Am}(\text{OH})_4$  или водную  $\text{AmO}_2$  под действием гипохлорита. Черная гидроокись также растворяется в 13М водном фториде аммония; из образующегося при этом устойчивого раствора можно осадить  $(\text{NH}_4)_4\text{AmF}_6$ , анион этой соли построен, вероятно, в виде квадратной антипризмы, как у  $\text{AmF}_4$  [416].

Как и в случае  $\text{U}$ , химия растворов этих элементов осложняется гидролизом и образованием полимерных ионов, комплексообразованием со всеми анионами, кроме перхлората, и реакциями диспропорционирования в некоторых состояниях окисления. Склонность к замещению протона воды увеличивается у этих ионов с ростом заряда и с уменьшением ионного радиуса; тенденция к гидролизу возрастает в том же порядке, т. е.  $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$  и  $\text{M}^{\text{IV}} > \text{MO}_2^{2+} > \text{M}^{\text{III}} > \text{MO}_2^+$ . Помимо полимерных ионов, молекулярный вес которых в случае плутония может достигать  $10^{10}$ , известны и простые ионы, например  $\text{NpO}_2\text{OH}$  или  $\text{PuOH}^{3+}$ . Как правило, склонность к комплексообразованию уменьшается в том же порядке, что и склонность к гидролизу. Значения окислительных потенциалов изменяются за счет образования комплексов, что иногда влияет и на относительную устойчивость различных состояний окисления; так, образование сульфатных комплексов  $\text{Np}^{\text{IV}}$  и

$\text{NpO}_2^{2+}$  может вызвать диспропорционирование  $\text{NpO}_2^+$ . Реакции диспропорционирования были изучены довольно подробно. На рис. 32.6 и 32.7 приведены некоторые закономерности этих процессов; типичными реакциями диспропорционирования, протекающими в слабокислой среде, являются



При 25° в 1М  $\text{HClO}_4$

$$K = \frac{[\text{Pu}^{\text{VI}}][\text{Pu}^{\text{III}}]}{[\text{Pu}^{\text{V}}][\text{Pu}^{\text{IV}}]} = 10,7$$

откуда видно, что все четыре состояния окисления могут одновременно существовать в соизмеримых количествах.

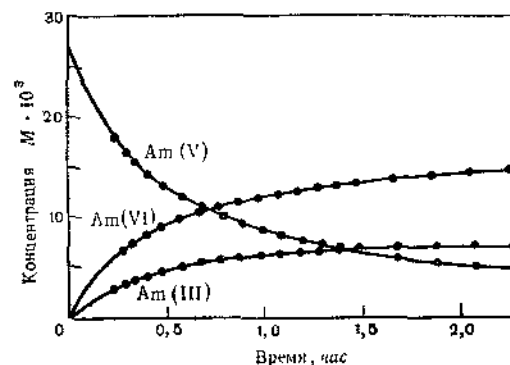


Рис. 32.6. Диспропорционирование  $\text{AmO}_2^+$  в 6М хлорной кислоте при 25°. Суммарное уравнение реакции:  $3\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ = 2\text{AmO}_2^{2+} + \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ . [Coleman J. S., Inorg. Chem., 2, 53 (1963)].

Образование комплексов с карбонатом позволяет отделить  $\text{Am}$  от  $\text{Sm}$ , так как  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  нерастворима в  $\text{NaHCO}_3$  и не может быть окислена до растворимого комплекса. Однако обработка  $\text{Am}^{\text{III}}$  в 2М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  озоном при 25° приводит к образованию красно-коричневого карбонатного комплексного аниона  $\text{Am}^{\text{VI}}$  неопределенного состава; но при 90° и в отсутствие  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [42] происходит восстановление до иона  $[\text{Am}^{\text{VO}}_2\text{CO}_3]^-$ . Потенциал пары  $\text{Am}^{\text{VI}}/\text{Am}^{\text{V}}$  в 1М  $\text{NaHCO}_3$  равен примерно 1 в. Карбонатные комплексы  $\text{Np}^{\text{V}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{V}}$  и  $\text{Am}^{\text{V}}$  также можно получить окислением разбавленных азотнокислых растворов озоном; восстановлением  $\text{MO}_2^{2+}$  при помощи  $\text{KI}$  и добавлением  $\text{KHCO}_3$ . Соли  $\text{KM}^{\text{VO}}_2\text{CO}_3$  состоят из слоев, соединен-

ных ионами  $K^+$  [43]; уран образует комплексы  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  и  $UO_2(CO)_3^{4-}$ , но комплексы  $U^V$  неизвестны.

Существуют также шестикординатные соли аниона  $AmF_6^{3-}$  [246]. Реакции осаждения  $Np$ ,  $Pu$  и  $Am$ , например в виде  $NaMVO_2(OCOCH_3)_3$  или  $MF_3$ , в общем аналогичны реакциям урана в соответствующих состояниях окисления.

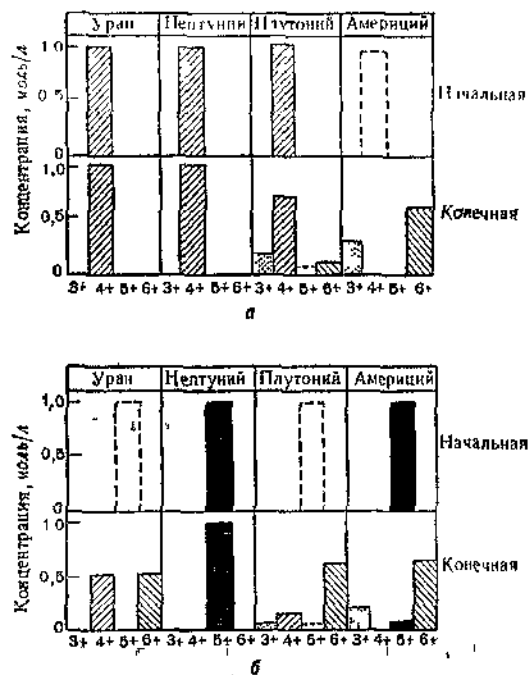


Рис. 32.7. Реакции диспропорционирования ионов IV (а) и V (б) в 1 М кислоте при 5°. (Katz J. J., Seaborg G. T., The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen, London, 1957, p. 420).

### ТРАНСАМЕРИЦИЕВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

#### 32.22. Общие замечания

Изотоп  $^{242}Sm$  был впервые выделен из продуктов бомбардировки  $^{239}Pu$   $\alpha$ -частицами; его открытие фактически предшествовало открытию америция. Изотопы других элементов были впервые идентифицированы в продуктах взрыва первой водородной бомбы или при циклотронных бомбардировках. Хотя  $Sm$ ,  $Bk$  и  $Cf$  получены в

макроколичествах (табл. 32.2), химические свойства этих элементов изучали в основном на микропробах. Химическое поведение всех остальных элементов изучено лишь в микромасштабах вследствие специфики их ядерного распада.

На примере этих элементов наиболее ярко выявляется соответствие между рядом актинидов и рядом лантанидов. Положение кюрия соответствует положению гадолиния —  $f$ -оболочка у них заполнена наполовину. Для кюрия состояние окисления III в растворах является обычным, хотя в отличие от гадолиния он образует твердый тетрафторид  $SmF_4$ . Для берклия характерны два состояния окисления: III и IV, что и следует ожидать, так как по своему положению в ряду он соответствует тербию, однако  $Tb^{IV}$  в отличие от  $Bk^{IV}$  в растворе не существует.

Для остальных элементов, начиная с Cf, характерно лишь состояние окисления III. Чрезвычайное сходство иона  $Am^{III}$  с ионами  $M^{III}$ , образуемых следующими за ним элементами, приводит к тому, что обычные химические операции, при помощи которых можно было успешно разделять первые элементы группы актинидов, в данном случае непригодны. Эти элементы можно разделить лишь высокоизбирательным ионообменным методом, который будет рассмотрен ниже. Достаточно хорошо разделить можно добиться также экстракцией ионов  $M^{III}$  трибутилфосфатом из 10—16 М раствора азотной кислоты.

#### 32.23. Кюрий, берклий и калифорний

Кюрий выделен в макроколичествах; восстановлением  $SmF_3$  барием при 1275° был получен металлический кюрий в количестве нескольких микрограммов. Мегалл похож на другие актиниды, но быстрее разрушается, частично из-за саморазогревания, происходящего в результате радиоактивного распада.

Известно несколько твердых соединений кюрия, например  $SmF_3$ ,  $SmF_4$ ,  $SmCl_3$ ,  $SmBr_3$ , белая  $Sm_2O_3$  и черная  $SmO_2$ . В тех случаях, когда эти соединения удалось исследовать при помощи рентгеноструктурного анализа, было обнаружено, что они изоморфны соединениям других актинидов. Проводить рентгеновские исследования в данном случае очень трудно, так как можно работать с количествами вещества не более  $0,5 \cdot 10^{-8}$  г, иначе пленка будет засвечена радиоактивным излучением; кроме того, вылетающие при распаде частицы разрушают кристаллическую решетку.

Учитывая положение, занимаемое  $Sm$  в ряду актинидов, многие исследователи пытались выяснить, может ли  $Sm$  существовать в растворе в состоянии окисления ниже чем III, и пришли к отрицательному выводу.



Что касается состояния IV, то потенциал пары  $\text{Sm}^{\text{IV}}/\text{Sm}^{\text{III}}$  должен быть выше, чем потенциал  $\text{Am}^{\text{IV}}/\text{Am}^{\text{III}}$ . Последний равен 2,6—2,9 в, поэтому растворы  $\text{Sm}^{\text{IV}}$  должны быть нестойкими. Обнаружено, что если  $\text{SmF}_4$ , полученный методом сухого фторирования  $\text{SmF}_3$ , обрабатывать 15М фторидом цезия при 0°, то образуется бледно-желтый раствор, по-видимому содержащий  $\text{Sm}^{\text{IV}}$  в виде фторидного комплекса. Этот раствор существует при 10° примерно около часа; его спектр напоминает спектр изоэлектронного иона  $\text{Am}^{\text{III}}$ .

Реакции  $\text{Sm}^{\text{III}}$  в растворах очень сильно напоминают реакции положительных трехзарядных ионов, образуемых лантанидами и актинидами, фторид, оксалат, фосфат, иодат и гидроокись юрия нерастворимы. Имеются некоторые указания на образование юрием комплексов в растворах, но эти комплексы, по-видимому, менее прочны, чем у предшествующих элементов.

Магнитные измерения, проведенные для  $\text{SmF}_3$ , растворенного в  $\text{LaF}_3$ , а также заметное сходство спектров поглощения  $\text{SmF}_3$  и  $\text{CdF}_2$  подтверждают предположение, что ион имеет конфигурацию  $5f^7$ .

**Берклий.** Было получено лишь несколько твердых соединений, в частности желтая окись  $\text{BkO}_2$ , имеющая структуру флюорита.

**Калифорний.** Получены окись  $\text{Cf}_2\text{O}_8$  и галогениды  $\text{CfCl}_3$  и  $\text{CfOCl}$ .

### 32.24. Разделение на ионообменных смолах

Ионный обмен имел исключительное значение при идентификации трансурановых элементов; он имеет большое значение и для предыдущих элементов, особенно если речь идет о малых количествах вещества. Из предыдущего материала видно, что в случае лантанидов (гл. 31) положительные трехзарядные ионы можно элюировать из колонны с катионообменной смолой при помощи комплексообразователей, например буферных растворов цитрата, лактата или  $\alpha$ -оксибутирата, и что порядок элюирования повторяет порядок значений радиусов гидратированных ионов, так что первым вымывается лютеций, а последним — лантан. Предполагая, что аналогичный порядок будет наблюдаться для актинидов, и экстраполируя значения, полученные для самых легких актинидов, например для  $\text{U}^{\text{III}}$ ,  $\text{Np}^{\text{III}}$  и  $\text{Pu}^{\text{III}}$ , можно очень точно (с точностью до капли) предсказать, когда будут элюироваться ионы тяжелых актинидов при заданных условиях. Использование этих принципов позволило Сиборгу и его сотрудникам выделить и охарактеризовать тяжелые актиниды, даже если в растворе присутствовало лишь несколько атомов данного элемента.

При этом надо было решить две проблемы: а) отделение всех актинидов от ионов лантанидов, образующихся в качестве осколков деления при бомбардировках актинидов; б) разделение актинидов.

Первую проблему удастся разрешить, используя в качестве элюента концентрированную соляную кислоту. Ионы актинидов легче образуют хлоридные комплексы, поэтому они первыми вымываются из катионообменной смолы, в результате чего происходит разделение групп; и наоборот, актиниды более прочно удерживаются анионообменными смолами. Хотя ионы некоторых актинидов и сами отделяются друг от друга при элюировании концентрированной  $\text{HCl}$  на

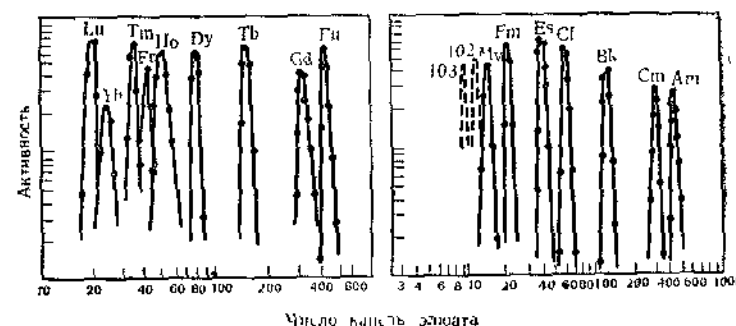


Рис. 32.8 Элюирование ионов лантанидов (III) (слева) и ионов актинидов (III) (справа) на катионообменной смоле дауэкс-50.

Элюентом служил буферный раствор  $\alpha$ -оксибутирата аммония. — — — — — ожидаемое положение элементов 102 и 103 (не обнаруженных здесь) из книги: Katz J. J., Seaborg G. T., The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen, London, 1957, p. 435.

катионных колоннах, эффективность разделения недостаточно высока, особенно для  $\text{Cf}$  и  $\text{Es}$ . Лучшее групповое разделение достигается при использовании в качестве элюента 10М  $\text{LiCl}$  на умеренно сшитых, сильно основных анионообменных смолах при повышенных температурах до  $\sim 90^\circ$ . При этом, помимо отделения лантанидов от актинидов, можно добиться разделения актинидов на группы:  $\text{Pu}$ ,  $\text{Am}$ — $\text{Cm}$ ,  $\text{Bk}$  и  $\text{Cf}$ — $\text{Es}$ . Обычно последовательность элюирования соответствует возрастанию  $Z$ ; наименее прочно удерживается лантан (исключением является непонятное обращение порядка элюирования  $\text{Gd}$  и  $\text{Ho}$ , а также  $\text{Cm}$  и  $\text{Es}$ ).

Ионы актинидов можно эффективно отделить друг от друга путем элюирования цитратом или другими элюентами этого типа. На рис. 32.8 приведены типичные кривые элюирования; там же указаны относительные положения соответствующих лантанидов. Следует отметить, что в расположении соответствующих элементов этих двух групп имеется несомненное сходство. Имеется отчетливый разрыв между  $\text{Gd}$  и  $\text{Tb}$ , а также между  $\text{Cm}$  и  $\text{Bk}$ , что можно

объяснить небольшим изменением ионного радиуса в случае заполнения заполненных 4f- и 5f-оболочек соответственно. Порядок элюирования не всегда бывает столь регулярным, как показано на рис. 32.8. С некоторыми комплексообразующими агентами, например тиоцианатом, у актинидов наблюдается сложный порядок элюирования. После разделения на ионообменных смолах ионы актинидов обычно соосаждают с нерастворимыми фторидами.

### 32.25. Химические свойства трансактиновых элементов

О химических свойствах этих элементов судят по их способности к ионному обмену и на основании экспериментов с исчезающе малыми количествами вещества; в этих опытах в качестве носителей используют нерадиоактивные трехзарядные катионы других элементов.

Берклий является аналогом Tb, и поэтому, кроме состояния III, он может образовывать ион  $\text{Tb}^{\text{IV}}$ . Если окислять растворы  $\text{Bk}^{\text{III}}$  в азотной кислоте броматом или другим сильным окислителем, то берклий осаждается фосфатом, иодатом или фениларсенатом на носителях  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  или  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ . При сравнении количества радиоактивного  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  и  $\text{Bk}^{\text{IV}}$  в циркониевых осадках оказалось, что потенциал пары  $\text{Bk}^{\text{IV}}/\text{Bk}^{\text{III}}$  отличается от потенциала пары  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$  не более чем на 60 мВ, так что формальный окислительный потенциал приблизительно равен 1,62 в. В состоянии IV берклий можно легко экстрагировать растворителями (ср.  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ), например гексановыми растворами кислого бис(2-этилгексил)фосфата или другого подобного комплексообразователя.

Нет никаких данных о том, что Cf может в водных растворах существовать в состоянии IV; он ведет себя как типичный положительный трехзарядный ион, соосаждаясь с фторидом, оксалатом или гидроокисью лантана. Ионы Es, Fm и Md, насколько они изучены, также встречаются лишь в состоянии окисления III.

В заключение коснемся происхождения названий новых элементов, полученных искусственным путем. Нептуний и плутоний вслед за ураном были даны названия планет, америций назван в честь Америки, что соответствует названию «европий» в ряду лантанидов; кюрий был назван в честь семейства Кюри, так как соответствующий лантанид носит название в честь пионера в исследовании лантанидов — Гадоллина; берклий (от города Беркли) — гомолог тербия, названного по имени местечка Иттерби в Швеции, где были найдены лантанидные руды; калифорний получил свое название в честь университета и штата, где был открыт этот элемент; эйнштейний и фермий названы в честь великих физиков Эйнштейна и Ферми, лоуренсий — в честь Лоуренса, создателя циклотрона, а менделевий — в честь великого русского творца периодической системы.

### Литература

- Asprey L. B., Cunningham B. B., *Prog. Inorg. Chem.*, 2, 267 (1960).  
Необычные состояния окисления некоторых элементов группы актинидов и лантанидов.
- Bagnall K. W., *Science Progress*, 52, 66 (1964).  
Краткий обзор, посвященный кристаллографическим и другим свойствам галогенидов, окислов и других соединений трансактиновых элементов.
- Brown D., Maddock A. G., *Quart. Rev.*, 17, 289 (1963).  
Исчерпывающий обзор свойств протактиния.
- Comyns A. E., *Chem. Rev.*, 60, 115 (1960).  
Подробное обсуждение химии координационных соединений актинидов.
- Friedlander G., Kennedy J. W., Miller J. M., *Nuclear and Radiochemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1964.  
Радиоактивность и устойчивость ядер.
- Gittus J. H., *Uranium*, Butterworths, London, 1963.  
Руды, получение, свойства и применение металлов.
- Hindman J. C., Keenan T. K., Cunningham B. B., Seaborg G. T., *J. Chem. Educ.*, 36, 15 (1959).  
Статья о трансактиновых элементах.
- Hodge N., *Adv. Fluorine Chem.*, 2, 138 (1961).  
Фториды актинидов.
- Hyde E. K., Perlman I., Seaborg G. T., *The Nuclear Properties of the Heavy Elements*, Vols. I—III, Prentice-Hall, New Jersey, 1964.  
Полный обзор структуры ядра, радиоактивных свойств и деления.
- Katz J. J., Seaborg G. T., *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, London, 1957.  
Библиография, содержащая большую часть информации об этих элементах.
- Katz J. J., Shelt I., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 2, 195 (1960).  
Подробный обзор свойств галогенидов актинидов, содержащий данные физических исследований.
- Keller C., *Angew. Chem. (Internat.)*, 4, 903 (1965).  
Синтез трансактиновых элементов при помощи бомбардировки тяжелыми ионами.
- Keller C., *Angew. Chem. (Internat.)*, 5, 23 (1966).  
Обзор химических свойств протактиния.
- Макаров Е. С., *Кристаллохимия простых соединений U, Th, Pu и Np*. Изд. АН СССР, 1958.
- Martin F. S., Miles G. L., *Chemical Processing of Nuclear Fuels*, Butterworths, London, 1958.  
Выделение актинидов из твэлов ядерных реакторов.
- Rabinowitch E., Belford R. L., *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Macmillan, New York, 1964.  
Подробный обзор.
- Rand M. H., Kubaschewski O., *The Thermodynamic Properties of Uranium Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- Roberts L. E. J., *Quart. Rev.*, 15, 442 (1961).  
Окислы актинидов.
- Seaborg G. T., *Man-Made Transuranium Elements*, Prentice-Hall, 1963.  
Блестящее и хорошо иллюстрированное введение с историческим обзором.
- Weinstock B., *Record of Chem. Progress*, 23, 23 (1962).  
Подробный обзор свойств гексафторидов, в том числе актинидов, термодинамические и спектроскопические свойства.
1. Masters B. J., Rabideau S. W., *Inorg. Chem.*, 2, 1 (1963).  
1a. Baumgartner F. et al., *Angew. Chem. (Internat.)*, 5, 134 (1966).  
2a. Muettterties E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 305 (1966).

26. Evans H. T., Jr., *Science*, **141**, 154 (1963).
3. Обсуждение и ссылки см., например, в Hoekstra H. R., *Inorg. Chem.*, **2**, 492 (1963).
4. Дяткина М. Е., Марков В. П., Цапкина И. В., Михайлов Ю. Н., *ЖНХ*, **6**, 293 (575) 1961. Более подробное обсуждение и расчет по методу МО см.: McGlynn S. P., Smith J. K., *J. Mol. Spectr.*, **6**, 164, 188 (1961).
5. Hewbury R. S., Searcy A. W., *Inorg. Chem.*, **1**, 794 (1962); Katzin L. I., Kaplan L., Steitz T., *Inorg. Chem.*, **1**, 963 (1962).
6. Scaife D. E., Turnbull A. G., Wylie A. W., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1432.
7. Baes C. F., Jr., Meyer N. J., Roberts C. E., *Inorg. Chem.*, **4**, 518 (1965); Hentz F. C., Tyree S. Y., *Inorg. Chem.*, **4**, 873 (1965).
8. Hietanen S., Sillén L. G., *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1018 (1964).
9. Sievers R. E., Bailar J. C., *Inorg. Chem.*, **1**, 175 (1962).
10. Carey G. H., Bogucki R. F., Martell A. E., *Inorg. Chem.*, **3**, 1288 (1964).
11. Johnson F. A., Larson E. M., *Inorg. Chem.*, **1**, 159 (1962).
12. Ščavničar S., Prodič B., *Acta Cryst.*, **18**, 698 (1965).
13. Scaife D. E., Wylie A. W., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5450.
14. Stein L., *Inorg. Chem.*, **3**, 995 (1964).
15. Bagnall K. W., Brown D., Jones P. J., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 176.
- 16a. Brown D., Smith A. J., *Chem. Comm.*, **1965**, 554.
- 16b. Bagnall K. W., Brown D., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3021.
17. Leask M. J. M., Roberts L. E. J., Walter A. J., Wolf W. P., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4788; магнитные свойства и ссылки.
18. Wheeler V. J., Dell R. M., Wait E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1829 (1964); подробное обсуждение полиморфных модификаций и гидратов  $\text{UO}_3$ .
19. Hoekstra H., Siegel S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 693 (1964); Allpress J. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1874 (1964); Hoekstra H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 801 (1965); Kellar C. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1205, 1225 (1965).
20. See, e. g., Sleight A. W., Ward R., *Inorg. Chem.*, **1**, 790 (1962).
21. Trevor L. E., Fisher J., Gunter W. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1281 (1963).
22. Wolf A. S., Hobbs W. E., Rapp K. E., *Inorg. Chem.*, **4**, 755 (1965).
23. Morrey J., *Inorg. Chem.*, **2**, 163 (1963); Bagnall K. W., Brown D., du Preez J. G. H., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2603; **1965**, 5217; Gans P., Smith B. C., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4177.
- 24a. Benz R., Douglass R. M., Kruse F. H., Penneman R. A., *Inorg. Chem.*, **2**, 799 (1963).
- 24b. Kruse F. H., Asprey L. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 137 (1962).
- 25a. Asprey L. B., Penneman R. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 727 (1964).
- 25b. Sturgeon G. D., Penneman R. A., Kruse F. H., Asprey L. B., *Inorg. Chem.*, **4**, 748 (1965).
- 26a. Reisfeld M. J., Grosby G. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 65 (1965).
- 26b. Malm J. G., Selig H., Siegel S., *Inorg. Chem.*, **5**, 130 (1966).
27. Baes C. F., Jr., Meyer N. J., *Inorg. Chem.*, **1**, 780 (1962).
28. Cf. Lacher J. R., Ensley K., Park J. D., *Inorg. Chem.*, **1**, 944 (1962).
29. McKay H. A. C., Woodward J. L., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 717.
30. Newton T. W., Barker F. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 369 (1962); Gordon G., *Inorg. Chem.*, **2**, 1277 (1963).
31. Sullivan J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4256 (1962).
32. Gordon G., Taube H., *Inorg. Chem.*, **1**, 69 (1962).
33. Addison C. C. et al., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2354.

34. *Chem. and Eng. News*, Aug. 5 (1963), 47.
35. *Chem. and Eng. News*, Feb., 3 (1964), 50.
36. McWhan D. B., Cunningham B. B., Wallman J. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1025 (1962).  
Подробное описание и инструкции по приготовлению миллиграммовых количеств.
37. Gardner E. R., Markin T. L., Street R. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 541 (1965).
38. Bagnall K. W., Laidler J. B., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2693.
39. Cohen D., *Inorg. Chem.*, **2**, 867. (1963); Cohen D., Walter A. D., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2696.
40. Penneman R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5803 (1965).
- 41a. Cohen D., Taylor B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 151 (1961).
- 41b. Asprey L. B., Penneman R. A., *Inorg. Chem.*, **1**, 134 (1962).
42. Coleman J. S., Keenan T. K., Jones L. H., Carnall W. T., Penneman R. A., *Inorg. Chem.*, **2**, 58 (1963).
43. Keenan T. K., Kruse F. H., *Inorg. Chem.*, **3**, 1231 (1964).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### А. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ

При рассмотрении энергетических изменений, происходящих при химических и физических процессах, обычно пользуются различными единицами измерения энергии, что характерно и для данной книги. *Калория*, или *малая калория*, — это приблизительно то количество тепла, которое требуется, чтобы нагреть 1 г воды на один градус; точное определение калории связано с единицами измерения электричества.

Энергии относительно слабых химических связей часто выражают в калориях на моль (*кал/моль*). Однако энергии обычных химических связей и разности между основными энергетическими уровнями атомов и молекул имеют порядок тысяч калорий на моль. Их принято выражать в *килокалориях* (*ккал*); 1 *ккал* = 1000 калорий. Так, энергия, которая требуется, чтобы разорвать связи в молекулах  $O_2$ ,  $I_2$  и  $H_2$ , составляет соответственно 118, 36 и 103 *ккал/моль*.

Еще большей единицей является *электрон-вольт* (*эв*). 1 *эв* соответствует кинетической энергии, приобретаемой электроном, проходящим в поле с разностью потенциалов 1 в. 1 *эв* = 23,063 *ккал/моль*.

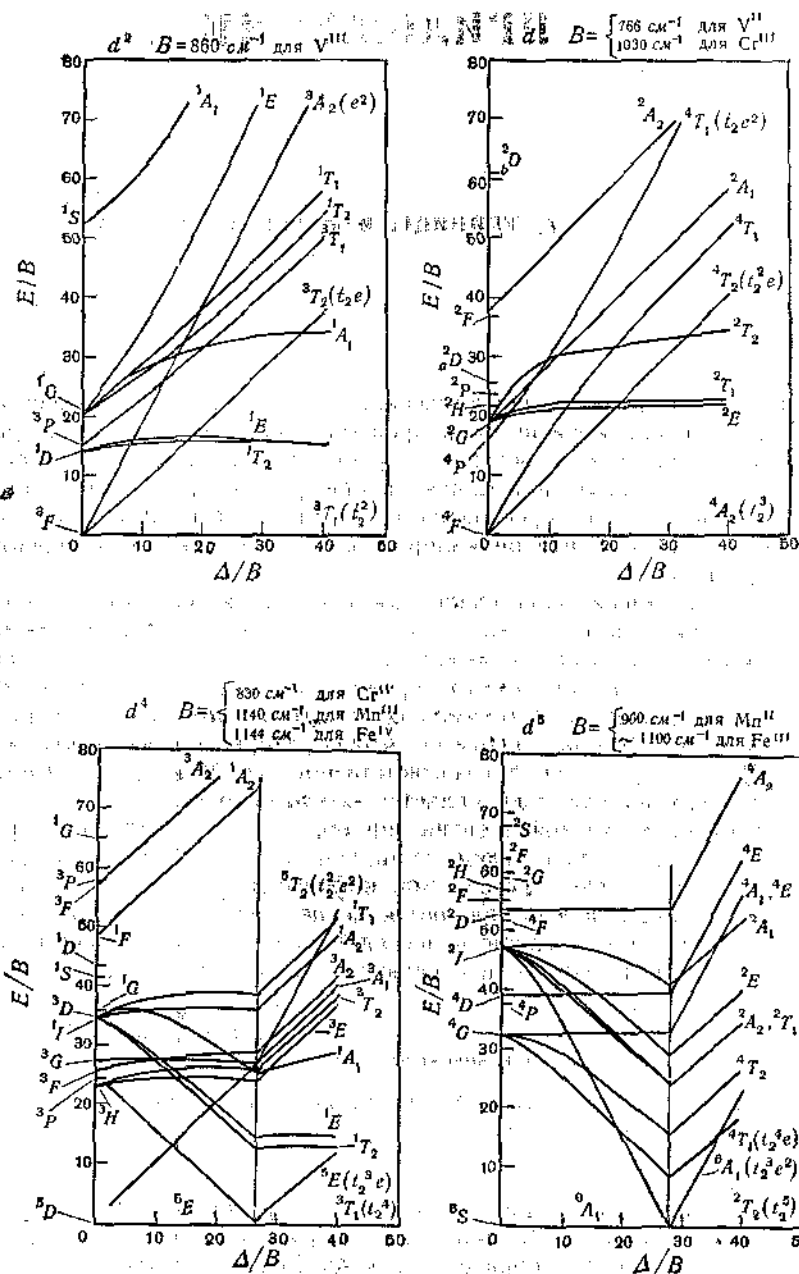
Одним из главных источников информации об энергетических уровнях атомов и молекул являются их спектры. Обычно длины волн спектральных линий можно непосредственно измерить. Чаще всего длины волн выражаются в следующих единицах:

ангстрем (А):  $1 \text{ А} = 10^{-8} \text{ см}$   
 микрон (μ):  $1 \mu = 10^{-4} \text{ см} = 10^{-3} \text{ мм}$   
 миллимикрон (мμ) или нанометр (нм):  $1 \text{ мμ} = 10^{-3} \mu$

Энергию нельзя измерить непосредственно в единицах длин волн, но благодаря соотношению

$$E = h\nu$$

ее можно выразить в единицах частоты. В приведенном выше уравнении постоянная Планка имеет размерность эрг·секунда (*эрг·сек*), а частота — обратная секунда (*сек<sup>-1</sup>*). По определенным





## Ежегодные обзоры

- The Annual Reports on the Progress of Chemistry of the Chemical Society, London.  
 Carlin R. L., ed., Progress in transition Metal Chemistry, Dekker, New York, Vol. 1, 1965.  
 Cotton F. A., ed., Progress in Inorganic Chemistry, Interscience-Wiley, New York, Vol. 1, 1959.  
 Emeléus H. J., Sharpe A. G., eds., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, New York, Vol. 1, 1959.  
 Seyferth D., King R. B., Annual Survey of Organometallic Chemistry, Elsevier, New York, Vol. 1, (covering 1964), 1965.  
 Stone F. G. A., West R., eds., Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, New York, Vol. 1, 1964.

## Монографии и справочники более специального профиля

- Бэйлар Дж. С., Химия координационных соединений, Издательство ИЛ, М., 1960.  
 Basolo F., Pearson R. G., Mechanism of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958.  
 Брауер Г. (ред.), Руководство по препаративной неорганической химии, Издательство ИЛ, М., 1956.  
 Coates G. E., Organometallic Compounds, 2nd ed. Methuen, London, 1960.  
 Flück E., Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1963; См. также статью: Muettterties E. L., Phillips W. D., в Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 4, 231 (1962).  
 Inorganic Syntheses, McGraw-Hill, New York.  
 Jolly W. L., ed., Preparative Inorganic Reactions, Interscience-Wiley, New York.  
 Jonassen H. B., Weissberger A., eds., Technique of Inorganic Chemistry, Interscience — Wiley, New York.  
 Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.  
 Льюис Дж., Уилкинс Р. Дж. (ред.), Современная химия координационных соединений, ИЛ, М., 1963.  
 Накамото К., Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.  
 Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, Interscience, New York.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(курсивом выделены части данной книги)

- Аддукты *1*, 149  
 Азиды *2*, 173  
 Азот *2*, 155 и сл.  
     галогенные соединения *2*, 188  
     молекула *2*, 50, 55, 155 и сл.  
     окислы *2*, 175 и сл.  
     оксо-галогениды *2*, 190 и сл.  
     получение *2*, 162  
     стереохимия *2*, 156  
     энергия связи *2*, 161, 162  
 Активность оптическая *3*, 32 и сл., 86  
     применение *3*, 33  
     принципы *3*, 37  
 Актиниды *3*, 11, 525 и сл.  
     ионы *3*, 532  
     магнитные свойства *3*, 535  
     радиусы *3*, 534  
     распространение *3*, 525  
     состояния окисления *3*, 529  
     спектры поглощения *3*, 535  
     стереохимия *3*, 536  
     электронное строение *3*, 527  
 Актиний *3*, 525 и сл., 539  
 Алан *2*, 293  
 Алкоксид-ионы *2*, 200  
 α-Аллильные соединения *3*, 186  
 Алмаз *2*, 124 и сл.  
 Алюминий *2*, 281; см. также элементы III группы  
     валентность *2*, 299  
     галогениды *2*, 288  
     гидрид *2*, 293  
     гидроксид *2*, 284  
     карбид *2*, 288  
     комплексы *2*, 290  
     получение *2*, 283  
 Алюминийалкилы *2*, 297 и сл.  
 Америций *3*, 525 и сл., 556 и сл.  
     выделение *3*, 556  
     соединения *3*, 559  
 Аммиак *2*, 164 и сл.  
     получение *2*, 164 и сл.  
     свойства *2*, 165 и сл.  
 Аммины *1*, 150  
 Аммония соли *2*, 168 и сл.  
 Апатит *1*, 199  
 Анизотропия магнитная *3*, 31  
 Анions полигалогенидные *2*, 451  
 Антиферромагнетизм *3*, 18, 19, 27 и сл.  
 Ареневые комплексы *3*, 172  
 Арсины, комплексы *3*, 143  
 Астат *2*, 423  
 Атом  
     микросостояния *1*, 40  
     орбитали *1*, 31 и сл.  
     основное состояние *1*, 45  
     радиус *1*, 15, 127 и сл.  
     строение *1*, 15 и сл.  
     частоты излучения *1*, 17  
     электронная конфигурация *1*, 34 и сл.  
     электронные переходы *1*, 16  
     энергетические состояния *1*, 18 и сл.  
     энергия ионизации *1*, 17, 29  
     ядро, размеры *1*, 15  
 Атомы многоэлектронные, принципы построения оболочек *1*, 35 и сл.  
 Аутоокисление *2*, 216  
 Ацетилен, комплексы *3*, 184  
 Бальмера серия *1*, 28  
 Бария *2*, 271 и сл.; см. также Щелочно-земельные элементы  
     соли *2*, 276  
 Бериллий *2*, 67 и сл.  
     галогениды *2*, 72  
     гидрид *2*, 76  
     двойные соединения *2*, 73  
     комплексные соединения *2*, 74  
     оксо-соли *2*, 72  
     растворы солей *2*, 73  
     строение атома *2*, 49, 52  
 Бериллийорганические соединения *2*, 76  
 Берклий *3*, 565 и сл.  
 Бисфеноиды *1*, 161

- Бор 2, 78 и сл.  
галогениды 2, 91 и сл.  
гидриды 2, 97 и сл.  
оксо-соединения 2, 86  
органические соединения 2, 115 и сл.  
строение атома 2, 49, 52  
Бораны 2, 97 и сл.  
анионы 2, 107 и сл.  
получение 2, 97 и сл.  
стереохимия 2, 100 и сл.  
Бориды 2, 83 и сл.  
Боровский радиус 1, 18  
Борогидридные анионы 2, 106 и сл.  
получение 2, 107  
стереохимия 2, 108 и сл.  
Бром 2, 422; см. также Галогены  
свойства 2, 422  
окислы 2, 425, 427  
фториды 2, 450  
Бронзы вольфрамовые 3, 361
- Ванадаты 3, 221  
Ванадий 3, 218 и сл.  
галогениды 3, 219  
окислы 3, 221  
оксо-галогениды 3, 223  
Ванадил, соединения 3, 224  
Вейсса постоянная 3, 26  
Вернера теория 1, 150  
Взаимодействие  
антиферромагнитное 3, 89  
электростатическое 1, 70  
Висмут 2, 339 и сл.; см. также элементы  
V группы  
Вода 2, 11 и сл.  
Водород 2, 8 и сл.  
атом 1, 24 и сл.  
изотопы 2, 33  
ионы 2, 10, 11  
орто-пара-конверсия 2, 34  
перекись 2, 210 и сл.  
получение 2, 14  
соединения ковалентные 2, 20  
фтористый 2, 225  
цианистый 2, 140  
Волновая механика 1, 18  
Вольфрам 3, 356 и сл.  
галогениды 3, 374  
гетерополиокислоты 3, 364  
изополиокислоты 3, 364  
комплексы 3, 379  
окислы 3, 360  
оксо-соединения 3, 385  
сульфиды 3, 363  
Вольфраматы 3, 363
- Вольфрамит 3, 358  
Восприимчивость магнитная 3, 24  
молярная 3, 25  
удельная 3, 25  
Вращение  
несобственное 1, 140  
собственное 1, 139  
Вульфенит 3, 358  
Вырождение  
орбитальное 1, 43  
спиновое 1, 43
- Газы инертные 2, 154 и сл.  
получение 2, 435  
физические свойства 2, 451 и сл.  
химия 2, 456, 462  
Галлий 2, 281 и сл.; см. также Элементы  
III группы  
гидроокись 2, 284  
Галогенамины 2, 190  
Галогениды 2, 435 и сл.  
бинарные ионные 2, 435  
ковалентные 2, 437 и сл.  
комплексы 2, 439 и сл.  
мостиковые 2, 438  
получение 2, 438 и сл.  
Галогеноводороды 2, 437 и сл.  
Галогеницианы 2, 143  
Галогены 2, 419 и сл.; см. также Бром,  
Иод, Фтор, Хлор  
валентность 2, 419  
кислородсодержащие кислоты 2,  
428 и сл.  
окислы 2, 425 и сл.  
электронное строение 2, 419  
электроотрицательность 1, 122 и сл.  
электроположительность 2, 441  
Гамильтоnian 1, 19 и сл., 78, 83  
Гарнерит 3, 295  
Гафний 3, 338 и сл.  
галогениды 3, 339  
гидрид 2, 24  
окислы 3, 340  
Гелий 2, 454 и сл.  
свойства физические 2, 456  
химия 2, 462  
электронная структура 1, 35  
Гемоглобин 3, 268  
Германий 2, 306 и сл.; см. также Элементы  
IV группы  
Гесса закон 1, 119  
Гетерополиокислоты 3, 364, 369  
Гибридизация 1, 92 и сл.  
влияние на длину связи 1, 128  
квадратная пирамидальная 1, 100

- октаэдрическая 1, 98  
плоская квадратная 1, 99  
тетраэдрическая 1, 99  
тригональная бипирамидальная 1,  
99  
Гибриды резонансные 1, 82  
Гидразин 2, 169 и сл.  
получение 2, 169 и сл.  
свойства 2, 170  
Гидратации энергия 1, 58, 3, 78  
Гидрид-ион, радиус 2, 15 и сл.  
Гидриды комплексные 2, 8, 15, 18 и сл.  
солеобразные 2, 16 и сл.  
Гидроксиламин 2, 174 и сл.  
Гидроксил-ион 2, 198 и сл.  
Гидроксоний-ион 2, 14 и сл., 201  
Гидролиз  
кислотный 1, 195  
основной 1, 198  
скорость 1, 195  
Гидроформилирование 3, 196  
Гипованадаты 3, 224  
Глинозем 2, 286  
Гомофилизм 3, 38  
Графит 2, 125 и сл.  
слоистые соединения 2, 127 и сл.  
Гриньяра реактивы 2, 278 и сл.  
d-Группы элементов 3, 10
- Диамагнетизм 3, 19, 23 и сл.  
Дибензолхром 3, 172  
Диймид 2, 172  
Диоксигенил-катион, стереохимия 2,  
208  
Дипиридил, комплексы 3, 154  
Дисперсия оптического вращения 3,  
37  
Диспрозий 3, 500 и сл., 519  
Дихроизм круговой 3, 37  
Дициан 2, 140 и сл.  
Длина связи 1, 127 и сл.  
Доломит 2, 273  
Дьюара структура 1, 85
- Европий 3, 500 и сл., 519
- Железо 3, 260 и сл.,  
галогениды 3, 265, 271  
комплексы 3, 266, 274 и сл., 277  
окислы 3, 263  
соли 3, 265, 272  
электронный обмен 1, 214
- Замещение нуклеофильное  
бимолекулярное 1, 189  
мономолекулярное 1, 189  
Золото 3, 476 и сл.  
соединения 3, 486 и сл.
- Изомерия комплексов 1, 169 и сл.  
геометрическая 1, 169  
ионизационная 1, 175  
координационная 1, 176  
лигандов 1, 175  
оптическая 1, 171  
полимеризационная 1, 176  
солевая 1, 176  
Изополивольфраматы 3, 367  
Изополиокислоты 3, 364  
Изополимолибдаты 3, 366  
Изоцианиды, комплексы 3, 140  
Ильменит, структура 1, 69  
Инверсия 1, 140  
Индий 2, 281 и сл.; см. также Элементы  
III группы  
Интегралы перекрывания 1, 83, 106  
и сл.  
Иод 2, 422 и сл.; см. также Галогены  
катионы 2, 442  
окислы 2, 425, 427  
соединения электроположительного  
иода 2, 443  
Ионные соединения 1, 51 и сл.  
теплоты образования 1, 56  
Ионы комплексные 1, 176 и сл.  
константы образования 1, 178 и сл.  
устойчивость в растворах 1, 176  
Ионы, энергия отталкивания 1, 54  
Иридий 3, 410 и сл., 444 и сл.  
галогениды 3, 417 и сл.  
комплексы 3, 445 и сл.  
окислы 3, 414  
сульфиды 3, 416  
фосфиды 3, 416  
Искажение октаэдра  
тетрагональное 1, 159  
тригональное 1, 159  
Иттербий 3, 500 и сл., 521  
Иттрий 3, 500 и сл., 509  
гидрид 2, 23
- Кадмий 2, 464 и сл.; см. также Элементы  
IIb группы  
валентность 2, 464, 475  
галогениды 2, 471  
комплексы 2, 472 и сл.



- окислы 2, 469  
свойства 2, 469 и сл.  
электронное строение 2, 464  
Калий 2, 259 и сл., см. также Щелочные металлы  
изотопы 2, 260  
Калифорний 3, 565 и сл.  
Кальций 2, 271 и сл., см. также Щелочноземельные металлы  
соли 2, 276  
Канонические формы 1, 81  
Карбанионы 2, 120 и сл.  
Карбены 2, 121, 309  
Карбиды 2, 129 и сл.  
внедрения 2, 131  
ковалентные 2, 132 и сл.  
солеподобные 2, 130  
Карбонилат-анионы 3, 132  
Карбонилгалогениды 3, 138  
Карбонилгидриды 3, 132  
Карбониды металлов 3, 115 и сл.  
природа связи 3, 122 и сл.  
реакции 3, 130  
спектры инфракрасные 3, 127  
строение 3, 117  
Карбония ион 2, 119  
Карбораны 2, 110 и сл.  
Карналлит 2, 273  
Кекуле структуры 1, 85  
Кислород 2, 50, 195 и сл.  
аллотропия 2, 203  
ковалентные соединения 2, 200  
координационное число 2, 54  
свойства 2, 203 и сл.  
связи крайние 2, 55  
стереохимия 2, 200 и сл.  
фториды 2, 208 и сл.  
энергия связи 2, 204  
Кислота азотистая 2, 184  
азотистоводородная 2, 173  
азотная 2, 185  
азотноватистая 2, 183  
борная 2, 87  
гидросернистая 2, 409  
дитионовая 2, 410  
иодная 2, 434  
иодноватая 2, 432  
надкислая 2, 216  
ортофосфорная 2, 368  
серная 2, 405  
сернистая 2, 402  
тиосерная 2, 408  
фосфористая 2, 367  
фосфорноватистая 2, 366  
хлористая 2, 432  
хлорная 2, 433  
л-Кислотность 3, 113  
Кислоты бинарные 2, 40  
карбоновые 2, 137 и сл.  
протонные 2, 10, 36 и сл.  
Кластеры 3, 40, 43 и сл.  
Кобальт 3, 278 и сл.  
комплексы 3, 281 и сл., 289 и сл., 293 и сл.  
соли 3, 279  
Комплексные соединения 1, 139 и сл.; см. также Комплексы  
Комплексы π-аттильные 3, 186 и сл.  
зреновы 3, 172  
инертные 1, 186, 216  
квадратные 1, 156, 169, 206, 3, 105  
расщепление электронных уровней 3, 60  
константы образования 1, 176, 181, 184, 3, 81  
лабильность 1, 186, 216  
механизм образования 1, 176, 1, 94, 3, 95  
неоктаэдрические 3, 104  
нитрозильные 3, 143 и сл.  
октаэдрические 1, 159 и сл.  
расщепление электронных уровней 3, 57, 60  
олефиновые 3, 174 и сл.  
природа связи 3, 178  
с лигандами л-акцепторного типа 3, 113 и сл.  
с «переносом заряда» 2, 424  
ступенчатость образования 1, 176 и сл., 181  
тетраэдрические 1, 155 и сл.  
расщепление электронных уровней 3, 60  
цианидные 3, 152 и сл.  
л-циклогексациклические 3, 189  
циклопентадиенильные 1, 218, 3, 163 и сл.  
природа связи 3, 166  
энергия образования 3, 78  
Континуум 1, 29  
Координационные соединения 1, 135 и сл., см. также Аддукты, Комплексы  
номенклатура 1, 167  
симметрия 1, 153 и сл.  
типы 1, 135 и сл.  
Координация октаэдрическая и тетраэдрическая, сопоставление 3, 82  
Коррин, никелевые комплексы 1, 219 и сл.  
Коттона эффект 3, 37  
Коэффициент

- наложения 1, 93  
переноса 1, 212  
смешения 1, 80  
Кремний 2, 306 и сл., см. также Элементы IV группы  
аллотропия 2, 315 и сл.  
двуокись 2, 319 и сл.  
Кристаллического поля теория модифицированная 3, 91 и сл.  
Ксенон 2, 454 и сл., см. также Газы инертные  
свойства 2, 457  
соединения 2, 458 и сл.  
фториды 2, 458  
Кулона закон 1, 124  
Кюри — Вейсса закон 3, 26  
Кюри закон 3, 25  
константа 3, 25  
точка 3, 27  
Кюри 3, 565 и сл.  
Лабильность комплексов 1, 186  
Лаймана серия 1, 28  
Ланганиды 3, 11, 500 и сл.  
гидриды 2, 23  
магнитные свойства 3, 504  
металлические 3, 508  
разделение 3, 513  
соединения 3, 509 и сл.  
электронное строение 3, 502  
Лиганды 1, 163 и сл.  
координированные 1, 216 и сл.  
макроциклические 1, 218, 219  
монодентатные 1, 164  
обмен 1, 210 и сл., 216  
полидентатные 1, 165  
протонирование 1, 217  
реакции 1, 189 и сл., 209 и сл., 216 и сл.  
свободные 1, 217  
типы 1, 163  
хелатные 1, 165  
Литий 2, 49, 51, 57 и сл. 61 и сл.  
ион гидратированный 2, 63  
ионные соли 2, 62  
применение 2, 63  
соединения 2, 59  
электронное строение 1, 35  
Литийалюминийгидрид 2, 294 и сл.  
Литийорганические соединения 2, 64 и сл.  
ЛКАО метод см. Орбитали молекулярные  
Лондона силы 1, 138  
Лоуренсий, см. Актиниды  
Льюиса теория 1, 75, 81  
Лютеций см. Актиниды  
Магнетизм 3, 18 и сл.  
Магнетон Бора 3, 19  
Магний 2, 271 и сл., см. также Щелочноземельные металлы  
гидрид 2, 22  
одновалентный 2, 277  
получение 2, 273 и сл.  
соли 2, 276 и сл.  
Магнийорганические соединения 2, 278 и сл.  
Магнитные свойства 3, 18 и сл.  
Маделунг постоянная 1, 53  
Марганец 3, 245 и сл., см. также Элементы переходные  
комплексы 3, 253 и сл.  
Медь 3, 311 и сл., см. также Элементы переходные  
галогениды 3, 314, 322  
комплексы 3, 315, 317 и сл.  
окислы 3, 314, 322  
соли 3, 314, 323  
Метаблаты 2, 90  
Метод валентных связей 1, 7а и сл., 3, 107  
Метод ЛКАО 1, 102 и сл.  
Метод молекулярных орбиталей 1, 81 и сл.  
Метод Хартри 1, 46  
Металлорганические соединения, типы 2, 146 и сл.  
Металлы  
переходные см. Элементы переходные  
карбонилы 3, 115  
металлорганические соединения 3, 161 и сл.  
платиновые 3, 410 и сл., см. также Элементы переходные  
щелочноземельные см. Щелочноземельные металлы  
щелочные см. Щелочные металлы  
Механизм обмена электронов  
внешнесферный 1, 210  
внутрисферный 1, 212 и сл.  
туннельный 1, 210  
Микросостояния 1, 41  
Миллерит 3, 295  
Множитель нормирующий 1, 93, 95, 97  
Модели ионные 1, 52 и сл., 3, 90  
Молекулы см. Природа химической связи  
двухатомные гетероядерные 1, 113  
гомоядерные 1, 107

многоатомные 1, 115  
 Молибдаты 3, 363  
 Молибден 3, 356 и сл., см также Элементы переходные  
 галогениды 3, 374  
 гетерополиокислоты 3, 364  
 изополиокислоты 3, 364  
 комплексы 3, 379 и сл  
 окислы 3, 360  
 оксо соединения 3, 385  
 сульфиды 3, 363  
 Молибденит 3, 358  
 Момент  
 дипольный 1, 130, 133  
 общий 1, 133  
 орбитальный 1, 132, 3, 19  
 магнитный 1, 33, см также Магнитные свойства  
 магнитный, происхождение 3, 19 и сл., 24 и сл  
 эффективный 3, 27  
 спиновый 3, 19  
 угловой 1, 33 и сл  
 Мультиплет 1, 39  
 Мультиплетность спиновая 1, 40, 45  
 Мышьяк 2, 339 и сл., см также Элементы V группы  
 галогениды 2, 348  
 окислы 2, 355  
 сульфиды 2, 357  
 Надкислоты 2, 216  
 Надперекиси 2, 214  
 Намагниченность 3, 24  
 Натрий 2, 259 и сл., см также Щелочные металлы  
 окислы 2, 265  
 получение 2, 262  
 растворы в жидком аммиаке 2, 264  
 Натрийорганические соединения 2, 269 и сл  
 Неодим 3, 500 и сл., 519, 521; см также Лантаниды  
 Нептуний 3, 525 и сл., 556 и сл., см также Актиниды  
 выделение 3, 556  
 соединения 3, 559  
 Нефелозуксетический эффект 3, 88  
 Никель 3, 294 и сл., см также Элементы переходные  
 бинарные соединения 3, 206 и сл., 308  
 комплексы 3, 298 и сл., 309  
 Ниобий 3, 343 и сл  
 галогениды 3, 348, 351

комплексы 3, 347, 354  
 окислы 3, 345, 351  
 фториды 3, 346  
 Нитрат-ион, стереохимия 2, 186  
 Нитриды 2, 164 и сл  
 Нитрозилианиды 3, 148  
 Нитрозильные комплексы 3, 145  
 Нитрозоний-ион 2, 178, 208  
 Нитрозония комплексы 3, 145  
 Нитроний-ион 2, 183, 187 и сл.  
 Нормирования послужные 1, 103  
 Нуклеофилы 1, 149  
 Нулевая точка 3, 27  
 Обмен лигандов 1, 193 и сл., 210  
 скорость 1, 193  
 Обмен электронный 1, 210 и сл., 216  
 Озон 2, 204 и сл  
 Озониды 2, 215  
 Окислы 2, 196 и сл  
 амфотерные 2, 198 и сл  
 кислотные 2, 197  
 основные 2, 197  
 Оксид-ион 2, 195, 201  
 Оксо-анионы 2, 202  
 Оксо кислоты 2, 36, 202 и сл  
 диссоциация 2, 38 и сл  
 Оксосинтез 3, 196  
 Октаэдрическое кристаллическое поле 3, 65, 69 и сл  
 Олефинидиты 3, 155  
 Олефины см Комплексы олефиновые  
 изомеризация 3, 198  
 окисление 3, 194  
 полимеризация 3, 198  
 Олово 2, 306 и сл.; см также Элементы IV группы  
 аллотропия 2, 315  
 галогениды 2, 317  
 комплексы 2, 330  
 окислы 2, 326  
 Оловоорганические соединения 2, 328  
 Орбиталей молекулярных теория 1, 101 и сл., 3, 93  
 Орбитали см Природа химической связи, Строение атома  
 аксальные 1, 101  
 атомные 1, 26, 39 и сл  
 изменение энергии 3, 12  
 взаимодействия 1, 109  
 в многоэлектронных атомах 1, 45  
 гибридизация 1, 94 и сл.  
 гибридные тригональные 1, 98  
 метод ЛКАО 1, 102 и сл.  
 многоцентровые 1, 102, 2, 104

молекулярные 1, 102  
 несвязывающие 1, 114  
 одноцентровые 1, 102  
 перекрывание 1, 46, 88  
 по Хартри 1, 46  
 по Хартри — Фоку 1, 46  
 радиальные волновые функции 1, 16  
 разрыхляющие 1, 101, 107 и сл  
 114  
 связывающие 1, 101, 107 и сл 111  
 слейгеровского типа 1, 91  
 трехцентровые 2, 100, 251 и сл  
 экваториальные 1, 101  
 Ортогональность 1, 32  
 Ортосиликаты 2, 321  
 Осматы 3, 441  
 Осмин 3, 410 и сл., 424 и сл., см также Металлы платиновые  
 галогениды 3, 417 и сл  
 комплексы 3, 426 и сл., 442  
 окислы 3, 414, 438  
 сульфиды 3, 416  
 фосфиды 3, 416  
 Отражение 1, 140  
 \*  
 Палладий 3, 410 и сл., 458 и сл.; см также Металлы платиновые  
 галогениды 3, 417 и сл  
 гидриды 2, 24  
 комплексы 3, 460 и сл.  
 окислы 3, 414  
 сульфиды 3, 416  
 фосфиды 3, 416  
 Парамагнетизм 1, 35, 3, 18, 19 и сл.  
 Пары ионные 1, 52, 190, 212  
 Паули принцип 1, 34, 80, 106  
 Перекиси 2, 214, 216 и сл  
 Перекрывания  
 интеграл 1, 89  
 критерий 1, 88  
 Переноса заряда спектры 3, 106  
 Перенос электронов в комплексах 1, 184, 209 и сл.  
 внешнесферный, механизм 1, 209 и сл  
 внутрисферный, механизм 1, 209  
 двухэлектронный 1, 215  
 мостиковый, механизм 1, 212 и сл  
 ПерIODаты 2, 434  
 Перовскит, структура 1, 70  
 Пероксо-кислоты 2, 407 и сл  
 Перхлораты 2, 433  
 Пирротит 3, 295  
 Планка постоянная 1, 16, 19, 29  
 Платина 3, 410 и сл., 458 и сл., см также Металлы платиновые

галогениды 3, 417 и сл.  
 комплексы 1, 190 и сл., 3, 460 и сл  
 окислы 3, 414  
 сульфиды 3, 416  
 фосфиды 3, 416  
 Плоскости  
 диэдрические 1, 145  
 симметрии 1, 140 и сл  
 Плотность 3, 525 и сл., 556 и сл., см также Актиниды  
 выделение 3, 556  
 гидрид 2, 24  
 соединения 3, 559  
 Поверхности узловые 1, 31  
 Поллига гипотеза 1, 115  
 Полисульфиды 2, 386  
 Полифосфаты 2, 411  
 Полифосфаты 2, 370 и сл  
 Потоний 2, 375 и сл., см также Элементы VI группы  
 гидриды 2, 384  
 Поля кристаллического теория 3, 48 и сл  
 модифицированная 3, 49  
 электростатическая 3, 50 и сл  
 Поляризация 1, 71  
 Полярность молекулярная 1, 138  
 Порядок связи 1, 107 и сл  
 Постоянные нормирования 1, 103  
 Потенциал  
 ионизация 1, 47, 70 и сл  
 электродный 2, 12  
 Правило  
 октета 2, 53, 195, 236 и сл  
 Хунда 1, 45  
 Празеодим 3, 500, 518, см также Лантаниды  
 Природа химической связи 1, 73 и сл  
 Прометий 3, 502  
 Промотирования энергия 1, 186  
 Протактиний 3, 525 и сл., 544 и сл., см также Актиниды  
 Процессы  
 внешнесферные 1, 212  
 внутрисферные 1, 210  
 туннельные 1, 210  
 Прочность связи 1, 88 и сл.  
 Псевдогалогены 2, 420  
 Радий 2, 272 и сл., см также Щелочноземельные металлы  
 изотопы 2, 272  
 Радиусы  
 боровские 1, 24  
 вандерваальсовы 1, 138 и сл  
 ионные 1, 61, 71 и сл

Рака параметры 3, 92  
 Рассела — Саундерса  
 схема 1, 39 и сл.  
 термы 3, 64, 92  
 Реакции  
 замены лигандов 1, 210 и сл.  
 замещения 1, 218  
 конденсации 1, 218 и сл.  
 координированных лигандов 1, 216  
 и сл.  
 некомпенсированные 1, 215  
 переноса электронов 1, 209 и сл.  
 присоединения 1, 218 и сл.  
 скорость 1, 200  
 Резонанс 1, 79, 81 и сл.  
 ионно-ковалентный 1, 84, 129  
 электронный парамагнитный 3, 29  
 и сл.  
 ядерный магнитный 3, 87 и сл.  
 Рений 3, 389 и сл.; см. также Элементы  
 переходные  
 галогениды 3, 395  
 кислоты 3, 399  
 комплексы 3, 402 и сл.  
 окислы 3, 393  
 сульфиды 3, 394  
 Решетки кристаллические 1, 63 и сл.,  
 энергия 1, 52, 60 и сл., 78  
 Ридберга постоянная 1, 17  
 Родий 3, 410 и сл., 444 и сл.; см. также  
 Металлы платиновые  
 галогениды 3, 417 и сл., 449  
 комплексы 3, 445 и сл.  
 окислы 3, 414  
 сульфиды 3, 416  
 фосфиды 3, 416  
 Ртуть 2, 404 и сл.; см. также Элементы  
 IIb группы  
 галогениды 2, 480  
 двухвалентная 2, 479 и сл.  
 ион 2, 477  
 комплексы 2, 485 и сл.  
 одновалентная 2, 477  
 окись 2, 479  
 равновесие окислительное 2, 477  
 и сл.  
 соли 2, 481  
 электронное строение 2, 464  
 Ртутьорганические соединения 2, 473,  
 483 и сл.  
 Руссена соли 3, 148  
 Рутенаты 3, 440  
 Рутений 3, 410 и сл., 424 и сл.; см. та-  
 же Металлы платиновые  
 галогениды 3, 417 и сл.  
 комплексы 3, 426 и сл.

окислы 3, 414, 438  
 сульфиды 3, 416  
 фосфиды 3, 416  
 Рутил, структура 1, 66  
 Ряд спектрохимический 3, 70  
 Самарий 3, 500 и сл., 520, см. также  
 Лантаниды  
 Сандвичевые соединения 1, 145, 218;  
 3, 161  
 гетероциклические 3, 173  
 Свет  
 плоскополяризованный 3, 34  
 циркулярнополяризованный 3, 34  
 Свинец 2, 306 и сл.; см. также Эле-  
 менты IV группы  
 галогениды 2, 317  
 гидриды 2, 317  
 комплексы 2, 331  
 окислы 2, 326  
 Свинецорганические соединения 2, 334  
 Свойства магнитные 3, 56  
 Связи химические  
 аксиальные 1, 120  
 водородные 2, 25 и сл., 31 и сл., 223  
 гетероядерные 1, 131  
 двухэлектронные 1, 73 и сл.  
 ионные 1, 51 и сл., 72  
 качественные характеристики 1, 135  
 и сл.  
 ковалентные 1, 72 и сл., 84  
 координационные 1, 76, 149 и сл.  
 кратные 1, 111, 114 и сл., 135 и сл.,  
 2, 55, 156, 202, 238 и сл., 254 и  
 сл., 310 и сл.  
 лабильные 1, 212  
 металл — металл 3, 38 и сл., 41  
 металл — углерод, σ-связь 3, 190  
 многоэлектронные 2, 104 и сл.  
 порядок 2, 107  
 природа 1, 72 и сл.  
 сопряженные 1, 213  
 стереохимия 2, 52 и сл., 236 и сл.  
 трехэлектронные 1, 102; 2, 104, 251  
 и сл.  
 укороченные 1, 129  
 экваториальные 1, 120  
 Селен 2, 375 и сл.; см. также Элементы  
 VI группы  
 аллотропия 2, 381  
 галогениды 2, 396  
 гидриды 2, 384  
 кислоты 2, 404, 406  
 оксогоалогениды 2, 412 и сл.  
 Сера 2, 375 и сл.; см. также Элементы  
 VI группы

галогениды 2, 391 и сл.  
 гидриды 2, 384  
 диаграмма состояния 2, 380  
 кислоты 2, 401 и сл.  
 окислы 2, 397 и сл.  
 оксогоалогениды 2, 412 и сл.  
 электронное строение 2, 378 и сл.  
 Серебро 3, 476 и сл.; см. также Эле-  
 менты переходные  
 соединения 3, 479 и сл.  
 Сероуглерод 2, 145 и сл.  
 Сжатие лантанидное 3, 501  
 Силаны 2, 316 и сл.  
 Силикаты 2, 320 и сл.  
 Силовая постоянная 1, 135 и сл.  
 Силоксаны 2, 328  
 Силы вандерваальсовы 1, 55, 70  
 Симметрия  
 молекулярная 1, 139 и сл., 153 и сл.  
 операции 1, 139 и сл.  
 ось 1, 142  
 центр 1, 141  
 элементы 1, 142 и сл.  
 Скандий 3, 500 и сл., 515, см. также  
 Лантаниды  
 гидрид 2, 23  
 Скорости константы 1, 188, 213 и сл.  
 Соединения  
 включения 2, 41, 43, 44 и сл.  
 внутримолекулярные 1, 200 и сл.  
 интергалогенные 2, 446 и сл.  
 ионные 1, 51 и сл., 72  
 комплексные 1, 148 и сл., 167 и сл.  
 координационные 1, 148 и сл.  
 Соли двойные 1, 150  
 Состояние  
 переходное 1, 212  
 репульсивное 1, 81  
 стационарное 1, 18  
 Спектры линейчатые 1, 17  
 Спин электрона 1, 33 и сл.  
 спаривание 1, 80  
 Сродство к электрону 1, 48 и сл., 57  
 Станнаны 2, 317  
 Стольцит 3, 359  
 Строение атома 1, 15 и сл.  
 Стронций 2, 271 и сл.; см. также Ще-  
 лоочноземельные металлы  
 соли 2, 276 и сл.  
 Структура ЭПР сверхтонкая 3, 31  
 Структуры  
 канонические 1, 85  
 кристаллические 1, 63 и сл.  
 окисные смешанные 1, 68  
 с плотнейшей упаковкой анионов 1,  
 66

флюоритовая 1, 66  
 Сульфиды 2, 385 и сл.  
 Сульфургалогениды 2, 413 и сл.  
 Сурьма 2, 339 и сл.; см. также Элементы  
 V группы  
 галогениды 2, 348  
 окислы 2, 355  
 сульфиды 2, 357  
 Сфера координационная 1, 151

Таблица периодическая 1, 38  
 Таблицы 2, 281; см. также Элементы  
 III группы  
 галогениды 2, 287  
 низшие валентности 2, 301  
 окислы 2, 286  
 Тантал 3, 343 и сл.  
 галогениды 3, 348, 351  
 комплексы 2, 347, 354  
 окислы 3, 345, 351  
 фториды 3, 346  
 Теллур 2, 375 и сл.; см. также Эле-  
 менты VI группы  
 аллотропия 2, 382  
 галогениды 2, 396  
 гидриды 2, 384  
 кислоты 2, 404, 406 и сл.  
 окислы 2, 400  
 фториды 2, 395  
 Теория  
 валентных связей 1, 75 и сл.  
 кристаллического поля 3, 48 и сл.  
 молекулярных орбиталей 1, 101 и сл.  
 полной гибридизации 2, 245 и сл., 377  
 поля лигандов 3, 48 и сл., 91 и сл.  
 трехцентровых связей 2, 251 и сл.  
 Тербий 3, 500 и сл., 519, см. также Лан-  
 таниды  
 Тетраздрическое кристаллическое по-  
 ле 3, 68  
 Технеций 3, 389 и сл.  
 галогениды 3, 395  
 кислоты 3, 399  
 комплексы 3, 402 и сл.  
 окислы 3, 393  
 сульфиды 3, 394  
 Тионилгалогениды 2, 413  
 Тиосульфаты 2, 408  
 Титан 3, 207 и сл.; см. также Элементы  
 переходные  
 алкоксиды 3, 213  
 галогениды 3, 209  
 гидрид 2, 24  
 двуокись 3, 211  
 низшие валентности 3, 215

нитрат 3, 213  
 окислы 3, 210  
 оксо соли 3, 212  
 Торий 3, 525 и сл., 540 и сл., см. также  
 Активиды  
 гидрид 2, 23  
*транс*-Влияние 1, 206 и сл.  
 Тулий 3, 500 и сл., 521, см. также Лан-  
 таниды

Угледородороды ненасыщенные, ком-  
 плексы 3, 170  
 Углерод 2, 49, 52, 119 и сл.  
 аллотропия 2, 123 и сл.  
 галогидные соединения 2, 134 и сл.  
 двуокисы 2, 137  
 диаграмма состояния 2, 124  
 «комплексы» 2, 152  
 моноокисы 2, 136  
 комплексы 3, 115 и сл.  
 мостиковые алкильные соединения  
 2, 149 и сл.  
 недоокисы 2, 137  
 окислы 2, 135 и сл.  
 связи кратные 2, 65  
 Упаковка плотная  
 гексагональная 1, 68 и сл.  
 кубическая 1, 68 и сл.  
 Уравнение волновое 1, 19 и сл.  
 Уран 3, 525 и сл., 547 и сл., см. также  
 Активиды  
 гидрид 2, 23  
 соединения 3, 548  
 Уранил, соли 3, 555 и сл.  
 Уровни расщепление в кристалли-  
 ческом поле 3, 71, 77  
 Устойчивость комплексов 1, 208

Ферромагнетизм 3, 18, 19, 27 и сл.  
 Ферроцен 1, 145, 218, 3, 161 и сл.  
 Флюорит, структура 1, 66  
 Формализм дырочный 1, 43  
 Фосфаты 2, 369 и сл.  
 Фосфины 2, 346, 361 и сл.  
 комплексы 3, 143  
 Фосфонитрила соединения 2, 359  
 Фосфония соединения 2, 358  
 Фосфор 2, 339 и сл., см. также Эlemen-  
 ты V группы  
 галогениды 2, 346 и сл.  
 кислоты 2, 367 и сл.  
 окислы 2, 352 и сл.  
 сульфиды 2, 356 и сл.  
 Франций 2, 259, 260

Фтор 2, 50, 220 и сл.  
 изотопы 2, 221  
 соединения  
 ковалентные 2, 222 и сл.  
 органические 2, 230 и сл.  
 энергия  
 диссоциации 2, 220  
 связей 2, 224  
 Фторид-ион 2, 227 и сл.  
 Фториды металлов 2, 227 и сл.  
 молекулярные 2, 229 и сл.  
 энергия связи 2, 224  
 Фторо-анионы комплексные 2, 228 и сл.  
 Функция волновая 1, 18 и сл., 77 и сл.,  
 86  
 слейтеровского типа 1, 62

Халькогениды 2, 385  
 Хлор 2, 413 и сл., см. также Элементы  
 VII группы  
 окислы 2, 425 и сл.  
 растворы в воде 2, 429 и сл.  
 свойства 2, 421  
 Хром 3, 228 и сл., см. также Элементы  
 переходные  
 галогениды 3, 234, 240  
 комплексы 3, 235 и сл.  
 окислы 3, 233  
 пероксо-комплексы 3, 242  
 соли 3, 235  
 сульфид 3, 234  
 Хромит 3, 229  
 Хвоста правила 1, 35, 15

Цезий 2, 259 и сл., см. также Щелоч-  
 ные металлы  
 окисы 2, 266  
 Цеолиты 2, 324 и сл.  
 Церий 3, 500, 516 и сл.  
 Цианаты 2, 144 и сл.  
 Цианиды 2, 139, 142  
 Цикл Борна — Габеры 1, 55 и сл.  
 Циклобутadien, комплексы 3, 171  
 Циклооктатетраен, комплексы 3, 182  
 Циклопентадиен, комплексы 3, 181  
 Циклопентадиениды ионные 3, 170  
 Циклопентадиенильные соединения  
 3, 163 и сл.  
 Циклопентадиеноны, комплексы 3,  
 181  
 Цинк 2, 464 и сл., см. также Элементы  
 IIb группы  
 галогениды 2, 470  
 комплексы 2, 471 и сл., 474

окислы 2, 468  
 соли 2, 472  
 электронное строение 2, 464  
 Цинкорганические соединения 2, 473  
 Цирконий 3, 338 и сл.  
 галогениды 3, 339  
 гидрид 2, 24  
 окислы 3, 340

Числа  
 квантовые 1, 17, 26  
 координационные 1, 63 и сл., 151 и  
 сл.

Шеллит 3, 359  
 Шенфлиса обозначения 1, 113  
 Шомакера — Стивенса соотношения  
 1, 129  
 Шпинеть структуры 1, 68, 69

Щелочноземельные металлы 2, 271 и  
 сл.  
 выделение 2, 273  
 гидриды 2, 275  
 карбиды 2, 275  
 комплексы 2, 277  
 окислы 2, 275  
 органические производные 2, 278  
 соли 2, 276  
 Щелочные металлы 2, 259 и сл.  
 выделение 2, 262  
 металлоорганические производные  
 2, 269  
 окислы 2, 265  
 растворы в аммиаке 2, 263  
 соли 2, 266 и сл.

Электрон  
 вероятностная функция 1, 18, 21,  
 24, 79  
 волновые свойства 1, 18, 19  
 длина волны 1, 18  
 заряд 1, 20, 130  
 кинетическая энергия 1, 19 и сл., 29  
 количество движения 1, 18  
 масса 1, 20  
 орбитальный угловой момент 1, 39  
 приведенная масса 1, 17  
 радиус орбиты 1, 17  
 скорость 1, 20  
 собственный магнитный момент 1, 33  
 спаривание 1, 212  
 спин 1, 33 и сл.

спиновый угловой момент 1, 40  
 угловой момент 1, 16, 29  
 энергия 1, 17, 29, 105  
 Электронные  
 конфигурации 1, 111  
 оболочки, принципы построения 1,  
 34 и сл.  
 частичное экранирование 1, 62  
 Электронный парамагнитный резонанс  
 3, 29 и сл.  
 Электронных уровней расщепление  
 1, 50 и сл., 56  
 Электроны  
 взаимное экранирование 1, 79  
 делокализованные 1, 115  
 дифракция пучка 1, 19  
 общинный спиновый угловой момент  
 1, 40  
 Электроотрицательность 1, 122 и сл.  
 Электрофильность 1, 139  
 Элементы I группы см. Щелочные ме-  
 таллы  
 Элементы IIa группы см. Щелочнозе-  
 мельные металлы  
 Элементы IIb группы 2, 464 и сл.  
 окислы 2, 470  
 получение 2, 467  
 свойства 2, 465 и сл.  
 халькогениды 2, 470 и сл.  
 электронное строение 2, 464  
 Элементы III группы 2, 281 и сл.  
 алкоголяты 2, 293  
 водные растворы солей 2, 284  
 выделение 2, 283  
 галогениды 2, 287  
 гидриды 2, 293  
 донорные аддукты 2, 295  
 карбиды 2, 289  
 комплексы 2, 285, 290  
 металлоорганические производные 2,  
 296 и сл.  
 низшие степени окисления 2, 281,  
 299 и сл.  
 окислы 2, 286  
 соли 2, 285  
 Элементы IV группы 2, 306 и сл.  
 алкоксильные соединения 2, 331  
 аллотропия 2, 315  
 галогениды 2, 317  
 гидриды 2, 316  
 комплексы 2, 330  
 металлоорганические производные 2,  
 327 и сл.  
 низшие степени окисления 2, 308,  
 332  
 окислы 2, 319 и сл., 326 и сл.

- оксо-анионы 2, 327  
 получение 2, 313 и сл.  
 связи кратные 2, 310  
 стереохимия 2, 307, 311 и сл.  
 сульфиды 2, 331  
 энергия связей 2, 307
- Элементы V группы 2, 339 и сл.  
 бинарные соединения 2, 375  
 галогениды 2, 347 и сл.  
 гидриды 2, 346  
 кислоты 2, 367 и сл., 372  
 окислы 2, 352 и сл.  
 оксо-анионы 2, 365  
 оксогалогениды 2, 365  
 органические производные 2, 361  
 получение 2, 343 и сл.  
 стереохимия 2, 340 и сл.  
 сульфиды 2, 356 и сл.
- Элементы VI группы 2, 375 и сл.  
 галогениды 2, 391 и сл.  
 гидриды 2, 384  
 кислоты 2, 401 и сл.  
 окислы 2, 397 и сл.  
 оксогалогениды 2, 411 и сл.  
 стереохимия 2, 345 и сл.  
 сульфиды 2, 385 и сл.
- Элементы VII группы см. Галогены
- Элементы I короткого периода 2, 48 и сл.
- Элементы переходные 3, 9 и сл.  
 второго и третьего ряда 3, 333 и сл.  
 заполнение орбиталей 3, 14 и сл.  
 комплексы, диаграммы заполнения энергетических уровней 3, 61  
 спектры поглощения 3, 62 и сл.  
 электронное состояние 3, 48 и сл.  
 положение в периодической системе 3, 12 и сл.
- ряды 3, 10 и сл.  
 электронное строение 3, 9 и сл.  
 электронные конфигурации атомов и ионов 3, 16 и сл.
- Элементы трансамеричные 3, 564 и сл.
- Энергия активации 1, 209  
 возбуждения 1, 86  
 единицы измерения 3, 572  
 гидратации 1, 58  
 ионизации 1, 47, 57 и сл.  
 ионного резонанса 1, 123  
 квантование 1, 16  
 нулевой точки кристалла 1, 53  
 орбитали 1, 28  
 промотирования 1, 86 и сл.  
 резонанса 1, 82 и сл.  
 решетки 1, 57 и сл., 71 и сл.  
 свободная 1, 185  
 связи 1, 77 и сл., 87, 118 и сл.  
 системы 1, 16 и сл., 26, 77, 82, 211  
 фотона 1, 16  
 электроны 1, 28, 105
- Энтальпия 1, 87, 118, 185  
 Энтропия 1, 185  
 Эффект изотопный 1, 215; 2, 33 и сл.  
 нефелозуксетический 3, 88  
 туннельный 1, 209  
 хелатный 1, 184 и сл.  
 энтропийный 1, 185
- Ядро, эффективный заряд 1, 37, 48, 62, 79  
 ЯМР-спектры 3, 87  
 Яна—Теллера эффект 1, 179, 3, 71, 73

Приняты сокращения . . . . . 5

### Часть третья. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### Гл. 25. Вводный обзор по переходным элементам . . . . . 9

Электронное строение . . . . .	9
25.1 Определение и общие характеристики переходных элементов . . . . .	9
25.2 Положение в периодической таблице . . . . .	12
25.3. Электронные конфигурации атомов и ионов . . . . .	16
Магнитные свойства химических соединений . . . . .	18
25.4 Значение магнетизма в химии переходных элементов . . . . .	18
25.5 Происхождение магнитных моментов . . . . .	19
25.6 Динамизм . . . . .	23
25.7 Магнитная восприимчивость . . . . .	24
25.8 Магнитный момент и магнитная восприимчивость . . . . .	24
25.9 Ферромагнетизм и антиферромагнетизм . . . . .	27
25.10 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) . . . . .	29
Оптическая активность . . . . .	32
25.11. Основные принципы и определения . . . . .	33
25.12 Применения . . . . .	37
Связи металл — металл . . . . .	38
25.13 Общие замечания . . . . .	38
25.14. Соединения с двухцентровыми связями металл — металл . . . . .	41
25.15 Кластеры . . . . .	43
Литература . . . . .	46

#### Гл. 26. Электронное строение комплексов переходных металлов, теория поля лигандов 48

Введение . . . . .	48
26.1 Происхождение различных теорий . . . . .	48
Электростатическая теория кристаллического поля (ТКП) . . . . .	50
26.2. Расщепление d-уровней в электростатическом поле . . . . .	50
Некоторые следствия и применения эффекта расщепления орбиталей . . . . .	56
26.3. Магнитные свойства в свете теории кристаллического поля . . . . .	56
26.4. Спектры поглощения . . . . .	62
26.5. Спектрохимический ряд . . . . .	70
26.6. Структурные эффекты, возникающие при расщеплении уровней в кристаллическом поле . . . . .	71
26.7 Термодинамические следствия эффекта расщепления уровней в кристаллическом поле . . . . .	77
26.8 Другие эффекты, обусловленные расщеплением уровней . . . . .	83
Свидетельства в пользу ковалентного характера связей и модифицированная теория кристаллического поля (МТКП) . . . . .	86
26.9 Экспериментальные доказательства перекрывания орбиталей металла и лигандов . . . . .	86
26.10 Теоретические недостатки ионной модели . . . . .	90
26.11 Модифицированная теория кристаллического поля, МТКП (называемая также теорией поля лигандов) . . . . .	91
Теория молекулярных орбиталей . . . . .	94
26.12 Качественное введение . . . . .	93
26.13. Количественные расчеты . . . . .	102
26.14 Некоторые дополнительные замечания . . . . .	104
26.15 Метод валентных связей . . . . .	107
Сопоставление теорий . . . . .	110
26.16 Сравнение методов ТКП и МО . . . . .	110
Литература . . . . .	111

#### Гл. 27. Комплексы с лигандами л-акцепторного (л-кислотного) типа . . . . . 113

Комплексы с окисью углерода . . . . .	115
27.1. Бинарные карбонилы металлов . . . . .	115
27.2. Карбонилат-анионы и карбонилгидриды . . . . .	132
27.3. Карбонилгалогениды и родственные им соединения . . . . .	138
Комплексы с другими л-акцепторами . . . . .	140

27.4. Комплексы с изоцианидами	140
27.5. Комплексы с донорными группами, содержащими азот, фосфор, и с другими аналогичными лигандами	142
27.6. Комплексы с окисью азота	145
27.7. Цианидные комплексы	152
Лиганды с протяженными $\pi$ -системами	154
27.8. Дипиридил и подобные ему амины	154
27.9. Комплексы с олефиндиглизолами или дитио- $\alpha$ -дикетонами	155
Литература	158
<b>Гл. 28. Металлоорганические соединения переходных металлов</b>	<b>161</b>
28.1. «Сандвичевые» соединения	161
28.2. Олефиновые комплексы	174
28.3. Комплексы с ацетиленом и его производными	184
28.4. Комплексы $\pi$ -алкильного типа	186
28.5. Соединения с $\sigma$ -связью металл — углерод	190
28.6. Связь переходный металл — углерод в катализе	194
Литература	200
<b>Гл. 29. Первый ряд переходных элементов</b>	<b>204</b>
Общие замечания	204
29.А. Титан	207
29.А.1. Элемент	208
29.А.2. Соединения четырехвалентного титана	209
29.А.3. Соединения титана в более низких состояниях окисления	215
29.Б. Ванадий	218
29.Б.1. Элемент	218
29.Б.2. Галогениды ванадия	219
29.Б.3. Химия ванадия(V)	221
29.Б.4. Химия ванадия(IV)	224
29.Б.5. Химия ванадия(III)	226
29.Б.6. Химия ванадия(II)	227
29.В. Хром	228
29.В.1. Элемент	229
29.В.2. Химия хрома(II)	230
29.В.3. Химия хрома(III)	233
29.В.4. Комплексы хрома(III)	235
Высшие состояния окисления	238
29.В.5. Химия хрома(VI)	238
29.В.6. Соединения хрома(V)	240
29.В.7. Соединения хрома(IV)	241
29.В.8. Пероксо-комплексы	242
29.Г. Марганец	245
29.Г.1. Элемент	246
29.Г.2. Химия двухвалентного марганца	246
29.Г.3. Химия марганца(III)	249
29.Г.4. Химия марганца(IV)	250
29.Г.5. Химия марганца(VI) и (VII)	251
29.Г.6. Электронное строение соединений марганца	253
29.Д. Железо	260
29.Д.1. Элемент	262
29.Д.2. Окислы железа	263
29.Д.3. Химия железа(II), $d^6$	265
29.Д.4. Химия железа(III), $d^5$	271
29.Д.5. Комплексы железа(IV), $d^4$ и железа(VI), $d^2$	277
29.Е. Кобальт	278
29.Е.1. Элемент	279
29.Е.2. Простые соли и соединения кобальта(II), $d^7$ и кобальта(III), $d^6$	279
29.Е.3. Комплексы кобальта(II), $d^7$	281
29.Е.4. Электронное строение, спектры и магнитные свойства комплексов кобальта(II)	285
29.Е.5. Комплексы кобальта(III), $d^6$	289
29.Е.6. Электронное строение комплексов кобальта(III)	291
29.Е.7. Четырехвалентный кобальт, $d^8$	293
29.Е.8. Комплексы кобальта(I), $d^9$	293
29.Ж. Никель	294
29.Ж.1. Элемент	295
29.Ж.2. Химия двухвалентного никеля, $d^8$	296
29.Ж.3. Стереохимия и электронное строение комплексов никеля(II)	298
29.Ж.4. О так называемом аномальном поведении комплексов никеля(II)	304
29.Ж.5. Высшие состояния окисления никеля	308
29.Ж.6. Низшие состояния окисления никеля	310

29.И. Медь	311
29.И.1. Элемент	312
29.И.2. Соединения меди(I)	313
29.И.3. Соединения меди(II)	317
29.И.4. Соединения меди(III)	327
Литература	327
<b>Гл. 30. Второй и третий ряды переходных элементов</b>	<b>331</b>
Общее сравнение с первым рядом переходных элементов	331
30.А. Цирконий и гафний	335
30.А.1. Элементы	339
30.А.2. Соединения циркония и гафния	349
30.Б. Ниобий и тантал	349
30.Б.1. Элементы	349
30.Б.2. Пятивалентные ниобий и тантал	351
30.Б.3. Низшие состояния окисления	351
30.В. Молибден и вольфрам	351
30.В.1. Элементы	355
30.В.2. Окислы, сульфиды и простые оксо-анионы	360
30.В.3. Изо- и гетерополиокислоты и их соли	364
30.В.4. Галогениды и оксогалогениды	374
30.В.5. Смешанные соединения с неметаллами	376
30.В.6. Комплексы	379
30.В.7. Кислородные соединения	385
30.Г. Технеций и рений	389
30.Г.1. Элементы	391
Бинарные соединения технеция и рения	393
30.Г.2. Окислы и сульфиды	393
30.Г.3. Галогениды	395
30.Г.4. Кислородсодержащие кислоты и оксогалогениды	399
Химия комплексных соединений технеция и рения	402
30.Г.5. Рений и технеций ( $-1, 0, I$ )	402
30.Г.6. Рений(II), $d^5$	402
30.Г.7. Рений(III), $d^4$	403
30.Г.8. Рений(IV), $d^3$	404
30.Г.9. Рений(V), $d^2$	404
30.Г.10. Комплексы рения(IV), $d^3$ и рения(VII), $d^0$	408
30.Д. Платиновые металлы	410
30.Д.1. Общие замечания	410
30.Д.2. Металлы	411
30.Д.3. Химия платиновых металлов	413
Бинарные соединения платиновых металлов	414
30.Д.4. Окислы	416
30.Д.5. Сульфиды, фосфиды и т.д.	416
30.Д.6. Фториды	417
30.Д.7. Хлориды, бромиды и иодиды	421
30.Е. Рутений и осмий	424
30.Е.1. Рутений(II) и осмий(II), $d^6$	426
30.Е.2. Комплексы рутения(III) и осмия(III), $d^5$	431
30.Е.3. Комплексы рутения(IV) и осмия(IV), $d^4$	433
30.Е.4. Комплексы рутения(V) и осмия(V), $d^3$	437
30.Е.5. Кислородные соединения рутения(VI), (VII) и (VIII), а также осмия(VI) и (VIII)	438
30.Ж. Родий и иридий	444
30.Ж.1. Родий(IV) и иридий(IV), $d^5$ и иридий(V), $d^4$	445
30.Ж.2. Родий(III) и иридий(III), $d^6$	447
30.Ж.3. Родий(II) и иридий(II), $d^7$	454
30.Ж.4. Родий(I) и иридий(I), $d^8$	455
30.Ж.5. Иридий(0)	458
30.И. Палладий и платина	458
30.И.1. Комплексы палладия(II) и платины(II), $d^8$	460
30.И.2. Комплексы палладия(IV) и платины(IV), $d^6$	472
30.И.3. Комплексы платины(V), $d^5$	475
30.И.4. Комплексы палладия(0) и платины(0)	475
30.К. Серебро и золото	476
30.К.1. Элементы	478
30.К.2. Соединения серебра	479
30.К.3. Соединения золота	486
Литература	489
<b>Гл. 31. Лантаниды, скандий и иттрий</b>	<b>500</b>
31.1. Введение	500
31.2. Распространение	501

31.3 Прометий	502
31.4 Электронное строение, степень окисления	502
31.5 Лантанидное сжатие	504
31.6 Магнитные и спектральные свойства	504
31.7 Металлы	508
Химия трехвалентных лантанидов и иттрия	509
31.8. Общие химические свойства	509
31.9 Разделение лантанидов	513
Химия скандия	515
Состояние окисления IV	516
31.10. Церий(IV)	516
31.11. Празеодим(IV)	518
31.12. Тербий(IV)	519
31.13. Неодим(IV) и диспрозий(IV)	519
Состояние окисления II	519
31.14. Европий(II)	519
31.15. Самарий(II)	520
31.16. Иттербий(II)	521
31.17. Тулий(II) и неодим(II)	521
31.18. Другие диалогениды	522
Литература	522
<b>Гл. 32. Актиниды</b>	<b>525</b>
32.1. Распространение	525
32.2. Электронное строение. Сравнение с лантанидами	527
32.3. Состояние окисления актиноидов	529
32.4. Ионные радиусы	534
32.5. Спектры поглощения и магнитные свойства	535
32.6. Стереохимия	538
Активный	539
32.7. Элемент и его соединения	539
Торий	540
32.8. Элемент	540
32.9. Бинарные соединения тория	541
32.10. Соли кислородсодержащих кислот, водные растворы и комплексы тория	542
32.11. Более низкие состояния окисления тория	544
Протактиний	544
32.12. Элемент	544
32.13. Соединения протактиния(V)	545
32.14. Соединения протактиния(IV)	547
Уран	547
32.15. Элемент	547
32.16. Соединения урана	548
32.17. Химия водных растворов урана	544
32.18. Соли уранила	555
Нептуний, плутоний и америций	556
32.19. Выделение элементов	556
32.20. Элементы и бинарные соединения	559
32.21. Химия водных растворов нептуния, плутония и америция	562
Трансамерициевые элементы	564
32.22. Общие замечания	564
32.23. Кюрий, берклий и калифорний	565
32.24. Разделение на ионообменных смолах	566
32.25. Химические свойства трансамерициевых элементов	568
Литература	569
Приложение	572
А Единицы измерения энергии	572
Б Диаграммы энергетических уровней	575
Литература	575
Предметный указатель	577