

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. I

Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина

Одной из основных проблем теории комплексных соединений является вопрос о природе связей центрального атома — комплексообразователя с внутрисферными атомами или группами.

Трудность заключается, например, в том, что с точки зрения привычных для химика представлений о железе, как о двух- или трехвалентном элементе, нельзя объяснить образование шести эквивалентных связей в $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Именно поэтому Вернер [1] считал, что классическая теория валентности, оправдавшаяся в органической химии, недостаточна для значительного числа неорганических соединений.

Представления о чисто электростатическом (ионном и ион-дипольном) характере связи в комплексах оказались неудовлетворительными применительно к большинству прочных, т. е. наиболее типичных, комплексных соединений. Элементарная электростатика может описать структуру лишь таких непрочных комплексов, как аммиакаты щелочных металлов и т. п.

В настоящей работе будет показано, что структурную химию комплексных соединений можно построить на основе современной теории химической связи. При этом нет надобности прибегать к особым типам связи, например координационной и т. п. В комплексных, так и в некомплексных, соединениях связи обусловлены холостыми электронами взаимодействующих атомов. При этом металл участвует в связях своими *s*-, *p*- и *d*-электронами. В связях имеет место резонанс гомеополярного и ионного состояний. Наряду с σ -связью следует учесть также π -связи. В комплексных молекулах или ионах имеется резонанс структур с разной локализацией связей и зарядов. Если присоединяющаяся группа имеет лишнюю пару электронов (как, например, пара *s*-электронов азота в NH_3), а у центрального атома есть свободная квантовая ячейка, возможно образование связи (так называемой донорно-акцепторной) за счет движения такой пары электронов в поле двух атомов.

Эти представления примыкают к идеям, высказанным Сиджвиком и Паулингом [2] и являются их дальнейшим развитием. Но если в теории Паулинга, и, особенно, Сиджвика, выделяется роль донорно-акцепторных связей, то мы считаем необходимым подчеркнуть связи за счет собственных холостых электронов центрального атома и указать на резонанс всех структур от предельно-ионных до предельно-ковалентных, совместимых с наблюдаемым суммарным спином.

I. Валентные возможности атомов — комплексообразователей

Отличительной чертой типичных атомов-комплексообразователей является наличие *d*-электронов в предпоследней оболочке. В основных состояниях атомов распределение *d*-электронов подчиняется правилу Гунда, согласно

которому число холостых электронов в пределах данной подгруппы должно быть максимальным:

	3d					4s	4p		
Sc	↓					↑↓			
Ti	↓	↓				↑↓			
V	↓	↓	↓			↑↓			
Cr	↓	↓	↓	↓	↓	↓			
Mn	↓	↓	↓	↓	↓	↑↓			
Fe	↑↓	↓	↓	↓	↓	↑↓			
Co	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	↑↓			
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓			
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓			
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			

Для элементов с d -электронами характерна близость s - и d -уровней. В табл. 1 приведены разности энергий между состояниями с одинаковым числом холостых электронов, но разным распределением d - и s -ячеек.

У Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co и Ni в основных состояниях имеются два спаренных s -электрона. Перевод одного из них в d -ячейку (со спариванием с уже имеющимся там d -электроном) требует в случае скандия 58 кал. С увеличением числа d -электронов эта энергия, как видно из первой строчки табл. 1, падает и у никеля она составляет всего 0.6 кал. * Это уже величина порядка RT .

К вопросу о ходе энергий в табл. 1 мы надеемся вернуться другой раз в связи с явлением квантового обмена внутри атома. Основные состояния некоторых атомов пятого и шестого периодов несколько отличаются от соответствующих им атомов четвертого периода. Например, железо в основном состоянии имеет электронную конфигурацию d^6s^2 (5D_4), а рутений — d^7s (6F_5).

В табл. 2 приведены энергии переходов между d - и s -уровнями с увеличением числа холостых электронов (распаривание двух электронов из s -ячейки

* Перевод обоих электронов никеля в d -ячейки ($d^8s^2 \rightarrow d^{10}$) со спариванием всех электронов требует затраты 42 кал. У платины энергия перехода из основного состояния d^9s^1 (3D_3) в d^{10} (1S_0) равна 17 кал. У палладия основным является состояние d^{10} (1S_0).

и перевод одного из них в свободную d -ячейку с меньшим главным квантовым числом).

Уже на примере атомов с s - и p -электронами известны многочисленные факты распаривания s -электронов с переводом одного из них в p -ячейку, в пределах того же главного квантового числа. Так, например, Be, Mg, Ca, Sr, Ba в основных состояниях (s^2) не имеют холостых электронов и должны бы быть нульвалентными. В действительности же они двухвалентны за счет перехода в состояния sp . Аналогичное возбуждение возможно у атомов с d -электронами. Относящиеся сюда энергические данные приведены в таблице 3.

Энергии перевода s -электронов на p -орбиты у Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr примерно такие же, как у щелочно-земельных элементов (Be 62* кал., Mg 62 кал., Ca 43 кал., Sr 41 кал., Ba 36 кал.). Это показывает реальность возбуждения s -электронов у упомянутых выше переходных элементов.

Энергия возбуждения валентности у Zn, Cd и Hg больше, чем у Ca, Sr и Ba, у которых нет d -электронов в предпоследней оболочке, и больше, чем у Mn, Fe, Co и Ni. Но существование соединений, в которых Zn, Cd или Hg образуют ковалентные связи, например Hg (CH₃)₂, указывает на то, что распаривание s -электронов действительно имеет место.

ТАБЛИЦА 1 *

$ds^2 \rightarrow d^2 s$ $^2D_{3/2}$ $^2G_{7/2}$	$d^2 s^2 \rightarrow d^2 (^2G) s$ 3F_2 2G_3	$d^3 s^2 \rightarrow d^3 (^3H) s$ $^4F_{3/2}$ $^4H_{7/2}$	$d^5 s^2 \rightarrow d^5 (^5D) s$ $^6 \text{ } ^1_2$ $^5D_{9/2}$	$d^6 s^2 \rightarrow d^7 (^4F) s$ 5D_4 5F_5	$d^7 s^2 \rightarrow d^8 (^3F) s$ $^4F_{9/2}$ $^4F_{7/2}$	$d^8 s^2 \rightarrow d^9 s$ 3F_4 3D_3	$d^{10} s \rightarrow d^9 s^2$ $^2S_{1/2}$ $^2D_{3/2}$
Sc 58	Ti 43	V 42	Mn 48	Fe 20	Co 10	Ni 0.6	Cu 32
Y 53	Zr 35.6			$d^7 (^4F) s \rightarrow d^6 s^2$ 5F_5 5D_4 Ru 21	$d^8 (^3F) s \rightarrow d^7 s^2$ $^4F_{9/2}$ $^4F_{7/2}$ Rh 36	$d^9 (^2D_{3/2}) s p^3 s^2$ 2F_3 3F_4 Pt 2	Au 26

* По данным Bacher, a. Goudsmit. Atomic Energy States, № 4, 1932.

Относительно перевода d -электронов на p -орбиты есть очень мало данных. Для хрома перевод одного из d -электронов на p -орбиту (без изменения числа холостых электронов) d^5s (7S_3) $\rightarrow$ d^4s (6D) p (7F_0) требует 71 кал. Для меди и золота известны энергии перехода из состояния $d^{10}s$ (${}^2S_{1/2}$) в состояния с тремя холостыми электронами. Они составляют соответственно

для Cu — 111 кал. (конечное состояние dsp ${}^4P_{5/2}$);
 для Au — 129 кал. (конечное состояние dsp ${}^4F_{7/2}$).

Такие энергии также не являются препятствием для возбуждения, поскольку известны соединения трехвалентного золота. Как и в других случаях, энергию образующихся связей компенсируют затраты на возбуждение.

ТАБЛИЦА 2 *

$d^2s^2 \rightarrow d^2({}^3F)s$ ${}^2D_{3/2} \quad {}^4F_{5/2}$	$d^2s^2 \rightarrow d^3({}^4F)s$ ${}^3F_2 \quad {}^5F_1$	$d^3s^2 \rightarrow d^4({}^5D)s$ ${}^4F_{3/2} \quad {}^6D_{1/2}$
Sc 33	Ti 19	V 6
Y 31	Zr 14	
La 8		$d^4s^2 \rightarrow d^5s$ ${}^5D_0 \quad {}^7S_3$ W 8

Приведенные данные указывают на реальность распаривания d - и s -электронов атомов-комплексобразователей с переходом на свободные p -орбиты. При этом общее количество холостых электронов и число могущих образоваться ковалентных связей увеличиваются.

Новые валентные состояния возникают также при отрыве или при присоединении электронов. Если электроны удаляются из замкнутых ячеек, то в полученном положительном ионе число холостых электронов (n) больше, чем в нейтральном атоме. При образовании отрицательных ионов n растет, когда присоединяемые электроны занимают пустые ячейки, или уменьшается, если происходит спаривание с холостыми электронами атома.

В валентную связь могут быть вовлечены максимум пять d -, один s - и три p -электрона (всего девять).

Некоторые валентные состояния атомов с d -электронами приведены в табл. 4 с указанием числа холостых элементов p .

* Возбужденное состояние $d^3({}^4F_{3/2})$ лежит для скандия на 96 кал. выше основного и для иттрия на 83 кал.; состояние $d^4({}^5D_0)$ для циркония на 62 кал. выше основного.

У хрома и молибдена основным является состояние $d^5s({}^7S_3)$. Переход в состояние $d^4s^2({}^5D_0)$ со спариванием одного из d -электронов в s -ячейке требует для Cr 22 кал., а для Mo 29 кал. Палладий в основном в состоянии $d^{10}({}^1S_0)$ не имеет холостых электронов, но переход в состояние $d^9s({}^3D_1)$ требует 29 кал., а в состояние $d^8s^2({}^3F_1)$ — 71 кал.

Максимальное n нейтральных атомов равно 5 для V, 6 для Cr, 7 для Mn, 8 для Fe, 9 для Co и 8 для Ni. Для ванадия, хрома, марганца и железа эти значения согласуются с положением атомов в периодической системе. Но и в девятивалентном кобальте нет ничего удивительного. Наличие d -, s - и p -ячеек допускает девять неспаренных электронов. Таким образом максимальная валентность элементов с d -, s - и p -электронами может равняться девяти.

Из отрицательных ионов в табл. 4 приведены только те, для которых n максимально (при данном общем числе электронов).

Наибольшее число холостых электронов ($n=9$) достигается у Cr^{---} , Mn^{---} , Fe^{-} , Co , Ni^{+} . Дальнейшее прибавление электронов приводит к понижению n .

У элементов-аналогов принципиально возможны такие же валентные состояния.

Одним из доказательств реальности валентных состояний с большим числом холостых электронов являются данные по парамагнетизму соответствующих соединений (табл. 5). Для хрома и молибдена характерно наличие шести холостых электронов. Действительно, в CrCl_3 в связях используются три электрона, кроме того еще три остаются, как показывает магнитный момент, неспаренными. В других соединениях хрома в связях могут участвовать и больше трех электронов. Ион CrO_4^{---} можно представить, как наложение следующих наиболее существенных структур

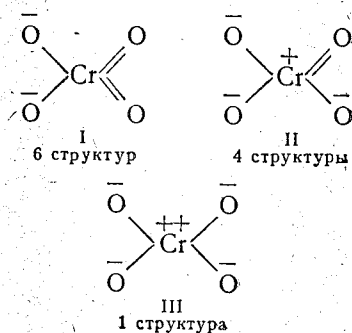


ТАБЛИЦА 3

$d^2s^2 \rightarrow d^2s(4F)p$ $3F_2$ $5G_2$	$d^3s^2 \rightarrow d^3s(5F)p$ $4F_{9/2}$ $6G_{7/2}$	$d^4s^2 \rightarrow d^4s(6D)p$ $5D_4$ $7D_5$	$d^5s^2 \rightarrow d^5s(7S)p$ $6S_{7/2}$ $8P_{3/2}$	$d^6s^2 \rightarrow d^6s(6D)p$ $5D_4$ $7D_5$	$d^7s^2 \rightarrow d^7s(5F)p$ $4F_{9/2}$ $6F_{7/2}$	$d^8s^2 \rightarrow d^8s(4F)p$ $3F_4$ $5G_6$	$d^{10}s^2 \rightarrow d^{10}sp$ $1S_0$ $3P_0$
Sc 45			Mn 52	Fe 55	Co 67	Ni 78	Zn 92
Y 43							Cd 86
							Hg 107

ТАБЛИЦА 4
Валентные состояния атомов с *d*-электронами

[illegible]

Во всех этих структурах, как и в других возможных, в связях используются все шесть электронов хрома. В соответствии с этим K_2CrO_4 диамагнитен. Другие элементы той же группы, как молибден и вольфрам, дают галогениды с четырьмя, с пятью или шестью атомами галоида ($MoCl_4$, WJ_4 , $MoCl_5$, WBr_5 , MoF_6 , WCl_6). Соответственно, в MoF_5 имеется один холостой электрон, а MoF_6 — диамагнитен.

Соединения марганца построены на основе марганца с семью холостыми электронами. Все семь электронов используются в $KMnO_4$. В K_2MnO_4 в связях занято шесть электронов, а остается один неспаренный. В $MnCl_4$ есть четыре связи и три холостых электрона, в $MnCl_3$ три связи и четыре неспаренных электрона. Наконец, в $MnCl_2$ два электрона участвуют в связях, а пять остаются холостыми. Во всех случаях исходное состояние марганца, повидимому, d^5sp^* .

ТАБЛИЦА 5

	Cr, Mo				Mn					Fe, Os			Co		Ni, Pt		Cu, Au		
	$CrCl_3$	K_2CrO_4	MoF_5	MoF_6	$MnCl_2$	$MnCl_3$	$MnCl_4$	K_2MnO_4	$KMnO_4$	$FeCl_2$	$FeCl_3$	OsF_8	$CoCl_2$	$CoCl_3$	$NiCl_2$	$PtCl_4$	$CuCl$	$CuCl_2$	$AuCl_3$
Число электронов, занятых в связях	3	6	5	6	2	3	4	6	7	2	3	8	2	3	2	4	1	2	3
Число холостых электронов . .	3	0	1	0	5	4	3	1	0	4	5	0	3	4 или 6	2	0	0	1	0
Число холостых электронов в исходном состоянии	6				7					6	8		5	7 или 9	4		1	3	

Железо имеет четыре холостых электрона как в основном состоянии в атоме (d^6s^2), так и в $FeCl_2$. Это означает, что в $FeCl_2$ железо находится в валентном состоянии d^6sp , причем из шести холостых электронов два используются в связях. В $FeCl_3$ помимо трех электронов, занятых в связях, есть еще, как показывают магнитные данные, пять неспаренных, так что исходное состояние — это d^5sp^2 с восемью холостыми электронами. У осмия, например, в OsF_8 и OsO_4 все восемь электронов используются в связях.

Если магнитный момент $CoCl_2$ отвечает трем холостым электронам, то в исходном состоянии Co будет d^7sp . В соединениях Co^{III} магнитные моменты равны 5—7 μ_B , т. е. соответствуют четырем или шести неспаренным электронам, так что кобальт находится в состоянии d^6sp^2 ($n=7$) или d^5sp^3 ($n=9$).

Для никеля исходным является обычно состояние с четырьмя неспаренными электронами d^8sp^2 . В $NiCl_2$ два из них дают связи и два остаются холостыми. В $PtCl_4$ все четыре электрона Pt в состоянии d^8sp^2 заняты в связях.

К объяснению сравнительно невысокой валентности никеля и его аналогов можно привлечь следующие соображения. Для того чтобы перевести никель в состояние с $n=6$ или 8, нужно распарить две или три пары электронов. В случае железа для этой же цели достаточно распарить одну или две пары. К тому же энергия разведения первой пары у Fe меньше, чем у Ni (табл. 3).

* Интерпретация магнитных данных, относящихся к рению, затруднительна.

Все это указывает на то, что состояния с большим n у Ni требуют гораздо большей затраты энергии, чем у Fe. С этой точки зрения интересно, что для никеля характерны комплексы с координационным числом четыре, а для железа с координационным числом шесть.

Для меди известны два типа соединений — диамагнитные типа CuCl и парамагнитные, как CuCl_2 , CuSO_4 и др. В соединениях первого рода единственный холостой s -электрон меди в состоянии $d^{10}s$ дает химическую связь. В солях двухвалентной меди имеется один холостой электрон, так что исходным является состояние d^9sp с тремя холостыми электронами. В AuCl_3 все эти три холостых электрона используются в связях.

Число холостых электронов в CrCl_3 такое же, как в ионе Cr^{+++} . Отсюда иногда делают вывод, что связь в CrCl_3 — чисто ионная. В действительности это совпадение ничего не доказывает. Каков бы ни был характер связи (ионная, ковалентная, промежуточная), магнитный момент CrCl_3 останется тем же. Если связи ионные, то три электрона переходят от хрома к атомам хлора и возникают три диамагнитных иона Cl^- . Если же связи ковалентные, то электроны хрома образуют пары с холостыми электронами атомов хлора. Так или иначе, три из шести электронов атомов хрома исключаются из участия в магнетизме, а остальные холостые электроны Cr остаются при этом неспаренными и обуславливают наблюдаемый парамагнетизм.

Точно так же с опытным диамагнетизмом ZnCl_2 совместимы как ковалентная структура, так и ионная. В первой из них два холостых s - и p -электрона Zn ($d^{10}sp$) насыщают свои спины в ковалентных связях, а во второй все наличные ионы Zn^{++} (d^{10}) и Cl^- диамагнитны.

Но, с другой стороны, в некоторых случаях магнитные данные позволяют сделать вывод о превалирующих структурах. В случае PtCl_2 в ковалентной структуре в связях используются два холостых электрона Pt в основном состоянии атома d^9s , так что больше холостых электронов не остается. В ионной структуре ионы хлора диамагнитны, а ион Pt^{++} (d^8) в основном состоянии имеет два холостых электрона. Образование диамагнитного иона Pt^{++} со спариванием всех восьми электронов в четырех d -ячейках требует дополнительной затраты энергии и соответствующая диамагнитная ионная структура энергетически менее выгодна. Опытный диамагнетизм PtCl_2 показывает, что условия в молекуле диктуются ковалентной структурой. Из ионных структур осуществляется та, которая может принять участие в резонансе с ковалентной, а именно, менее выгодная структура с необычным диамагнитным ионом Pt^{++} .

Точно так же, как будет видно в дальнейшем, и в комплексных соединениях в некоторых случаях наблюдаемый магнетизм совместим со всеми структурами от предельно-ковалентных до предельно-ионных (например, в цианидах и аммиакатах хрома), а в других случаях, как, например, в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ опытный магнитный момент указывает на то, что имеются доминирующие структуры, совместимые с наблюдаемым магнетизмом, а структуры других типов приноравливаются в отношении суммарного спина к доминирующим, хотя это требует дополнительной затраты энергии, например, на принудительное спаривание электронов в атоме и т. п. В таких случаях можно сказать, что структуры, которые совместимы с наблюдаемым магнетизмом без дополнительных энергетических затрат являются преобладающими.

Существенно, что в ряде соединений Cr, Fe, Co, Ni и др., как, например, в FeCl_2 , CrCl_3 не все холостые электроны центрального атома участвуют в образовании связей, а часть из них остается холостыми. У атомов с s - и p -электронами, как правило, холостые электроны стремятся дать связь с другими атомами, поскольку это приводит к значительному выигрышу обменной энергии. В этих случаях молекулы с холостыми электронами относительно устойчивы только тогда, когда имеются дополнительные стабилизирующие факторы.

Так, в органических свободных радикалах типа трифенилметила или трибифенилметила стабилизация обусловлена делокализацией холостых электронов и резонансом большого числа структур, дающим выигрыш энергии. Молекулы с неспаренными d -электронами, например FeCl_2 , это тоже своеобразные свободные радикалы. Возникает вопрос о причинах относительной устойчивости таких молекул с холостыми электронами. Мы полагаем, что это явление можно объяснить с точки зрения внутриатомного резонанса. Точно так же, как существует обмен электронов между разными атомами, имеется обмен электронов между разными ячейками одного атома. В первом случае обменные интегралы отрицательны, и поэтому обмен электронов с антипараллельными спинами приводит к понижению энергии, а с параллельными — к повышению. Внутри атома, напротив, обменные интегралы положительны и стабилизацию дает обмен электронов с параллельными спинами^[3]. Это явление обуславливает энергетику атомов, и мы надеемся привлечь его для рассмотрения энергии спектральных переходов, сродства атомов к электрону и т. д. При образовании химических связей условия внутриатомного резонанса могут изменяться. Если холостой электрон атома вступает в связь с холостым электроном другого атома, то при этом, конечно, выигрывается энергия связи, но, с другой стороны, могут стать менее благоприятными условия обмена внутри атома. В этом, повидимому, заключается физическая причина возможности сохранения холостых электронов в простых и комплексных молекулах. Образование связей будет иметь место только в том случае, если выигрываемая энергия связи значительна и компенсирует потерю энергии внутриатомного обмена.

Но есть ряд факторов, уменьшающих энергии связей атомов с d -электронами. Во-первых, электроны присоединяющихся атомов отталкиваются от несвязанных с ними электронов центрального атома. Наличие большого числа электронов во внешней оболочке атомов с d -электронами приводит к тому, что энергия отталкивания велика. Это вызывает понижение энергии образования. С другой стороны, имеет место отталкивание и между электронами присоединенных атомов. Оно особенно велико при небольших размерах центрального атома и больших размерах присоединенных атомов. Это является одной из причин, почему высокие валентности проявляются главным образом во фторидах, а не в других галогенидах и у атомов пятого и шестого периодов, а не четвертого. Уменьшает стерические факторы также наличие кратных связей. Хром, например, шестивалентен только в CrO_4^{--} , где нужно разместить вокруг центрального только четыре атома, а Мо и W дают MoF_6 , WF_6 и т. д. OsF_8 существует, а FeF_8 или OsCl_8 не обнаружены.

Вместе с тем наличие неспаренных электронов позволяет понять явление комплексообразования, как взаимодействие с новыми атомами или группами с использованием оставшихся электронов. В этом смысле стабилизация при комплексообразовании не представляет чего-либо удивительного. Возможность кратных связей с такими группами, как CO, CN, NO и т. д., позволяет центральному атому использовать большое число валентных электронов в связях с небольшим числом окружающих атомов, что более благоприятно в стерическом отношении.

II. Карбонилы металлов

Рассмотрение структур комплексных соединений целесообразно начать с карбонидов, поскольку у них нет внешней сферы. Все карбонилы диамагнитны. Это указывает на то, что все холостые электроны атома металла насыщают свои спины в молекуле. Естественно догадаться, что электроны металла спарены с электронами CO так, что образуются химические связи

с выигрышем энергии. Спаривание всех холостых электронов металла между собой, напротив, потребовало бы затраты энергии.*

Диамагнетизм, подкрепленный энергетическими соображениями, показывает, что подход к карбонилам, как к координационным соединениям, существующим за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия „нульвалентного“ металла с СО, несостоятелен. В карбонилах имеются химические связи за счет обмена электронов металла и СО.

Для молекулы СО характерен резонанс трех состояний $C=O$, $\bar{C}\equiv O^+$; $C^+-\bar{O}$. Существенно, что в связи СО с металлом также возможен ряд структур с разными валентными состояниями Me, C и O. Молекула СО может дать двойную связь с металлом за счет спаривания двух электронов металла с двумя электронами углерода



Кроме того, СО может отдать один электрон и перейти в состояние положительного иона ($-C\equiv O^+$; $-\bar{C}^+=O$) с одним холостым электроном. Если у металла есть свободная ячейка и он способен повысить свою валентность, присоединяя электрон, то может возникнуть ординарная связь



Эта связь осуществляется фактически за счет двух электронов СО, которые двигаются в поле двух ядер (семиполярная или донорно-акцепторная связь; донором является молекула СО, поставляющая два электрона, а акцептором атом металла с пустой ячейкой). Связь возникает в этих структурах без электронов металла.

СО может также функционировать в виде отрицательного иона с образованием ординарной или тройной связи с металлом



Менее вероятна структура



На наличие ординарных и двойных связей металла с СО указали Паулинг и другие авторы [4]. Поскольку мы учитываем высокие валентности металлов, мы привлекаем также структуры с тройной связью. Связь металла с СО нельзя описать в рамках какой-либо одной из приведенных выше структур. В связи MeCO имеется наложение всех структур от (1) до (6). При этом существенно, что в карбонилах металл дает для связи всегда четное число электронов:

0 — в структурах (2) и (3), где металл представляет пустую ячейку;

2 — в структурах (1), (5), (6);

4 — в структуре (4).

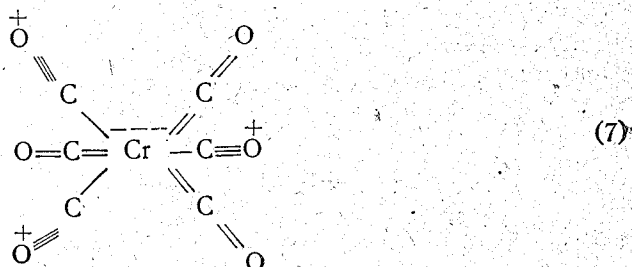
В структурах (4), (5), (6) металл участвует в связи либо тремя, либо одним

* Из спектроскопических данных известно, что спаривание только двух *d*-электронов в атоме железа требует затраты 59 кал. (${}^5D_4 \rightarrow {}^3F_4$), в кобальте — 47 кал. (${}^4F_{4/2} \rightarrow {}^2G_{4/2}$) и в никеле 63 кал. (${}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$).

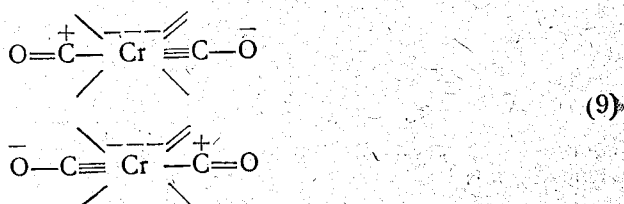
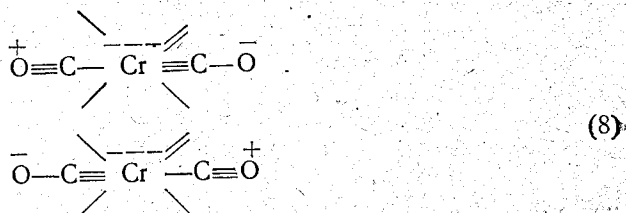
электроном и, кроме того, отдает еще один электрон кислороду или углероду.

В связи с этим интересно отметить, что, металлы с четным числом внешних (d и s) электронов (Cr, Fe, Ni, Mo, Ru, W) дают монометаллические карбонилы. Но в литературе, насколько нам известно, не описаны карбонилы металлов с нечетным числом d - и s -электронов (Mn, Co, Rh), которые содержали бы один атом металла. Они, повидимому, менее устойчивы.

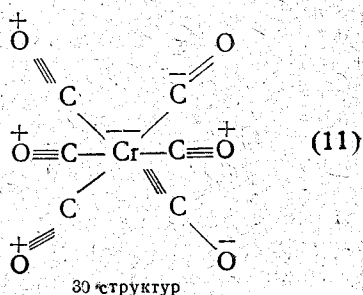
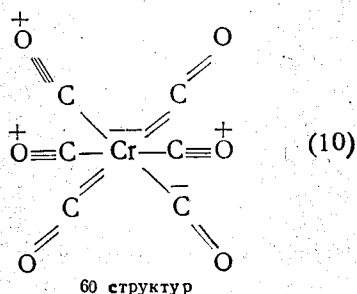
Шесть холостых электронов хрома, молибдена и вольфрама могут образовывать три двойных связи с тремя молекулами CO. Кроме того, у металла остаются еще три свободных p -орбиты. Это делает возможным присоединение еще трех молекул CO (7).

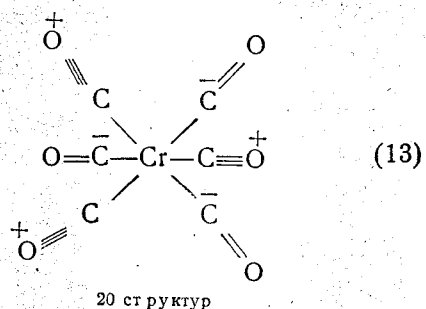
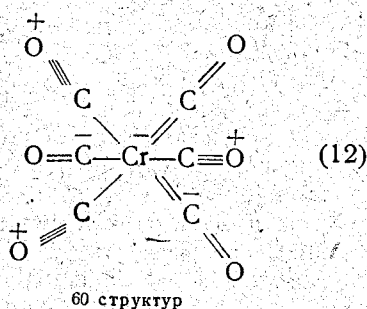


Ординарные и двойные связи здесь не локализованы и возможны между металлом и каждой из групп CO. Всего в октаэдрической молекуле Cr(CO)₆ возможно 20 структур типа (7). Кроме того, в каждой паре двойных связей следует также учесть резонанс с состояниями (8) и (9).

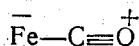


Далее возможны еще структуры (10—13) с рассредоточенными отрицательными зарядами и пониженной валентностью хрома (восемь, семь, шесть).



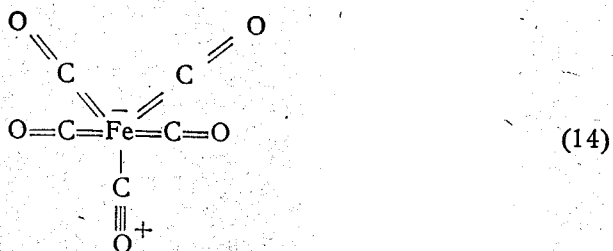


Все восемь внешних электронов железа или рутения могут быть неспаренными (d^8sp^2). Это дает возможность присоединения четырех молекул CO. При этом у железа остается одна пустая p -ячейка, что позволяет пятой молекуле CO присоединиться с образованием связи

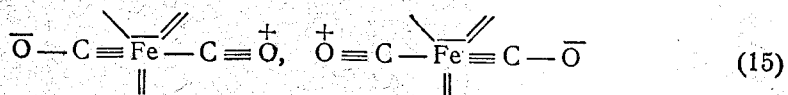


за счет двух электронов CO.

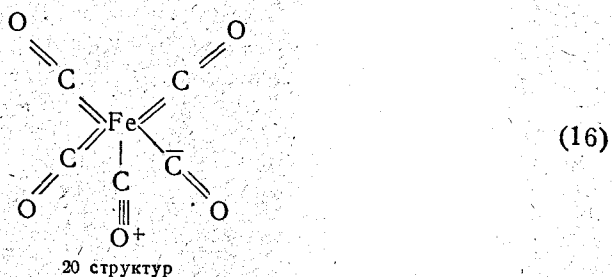
В пентакарбониле железа (или рутения) доминируют, повидимому, следующие пять структур (14):



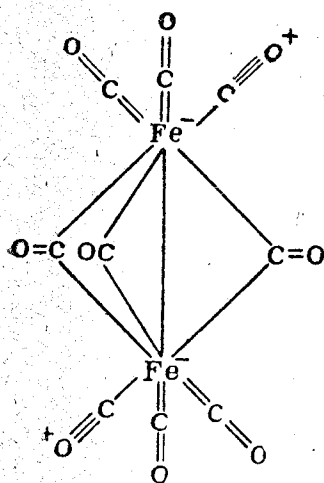
Однако всегда, возможен резонанс в каждой паре двойных связей (15)



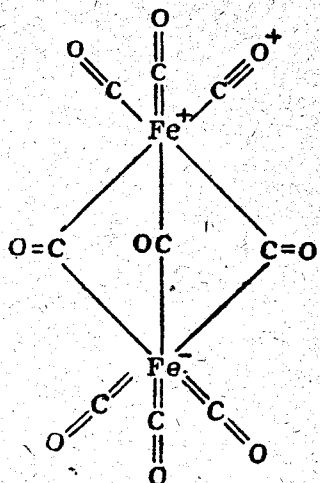
Кроме того, возможны структуры (16) с восьмивалентным незаряженным железом и т. д.



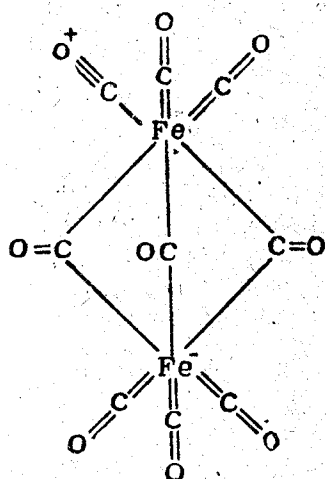
Известен карбонил железа состава $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. При конфигурации атомов в молекуле, установленной Поуэллом и Эвенсом [6], возможны структуры следующих типов (17), (18), (19):



(17)



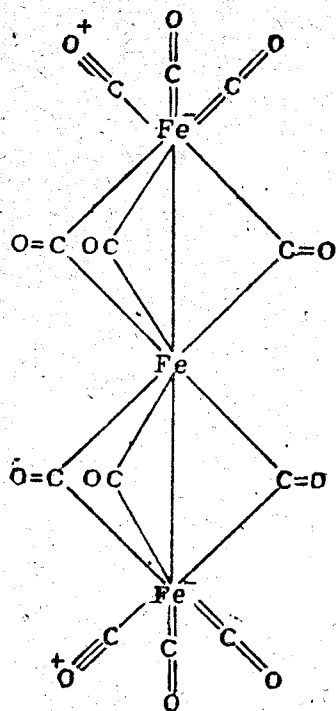
(18)



(19)

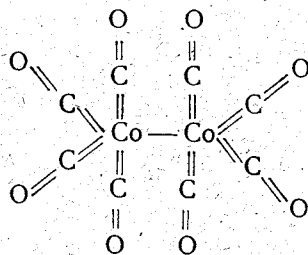
Рентгенографические данные указывают на отличие внешних и внутренних (соединяющих два атома железа) групп CO. Расстояния $C=O$ в последних (1.3 Å) свидетельствуют о сильно „карбонильном“ характере этих связей (отсутствие структур с тройной связью $C \equiv O^+$), расстояния во внешних группах CO такие же, как и в остальных карбонилах (1.15 Å). Связь $FeC_{\text{внутр.}}$ — ординарная (1.9 Å), а в $FeC_{\text{внешн.}}$ представлены также структуры с двойной связью (1.8 Å). Расстояние между атомами железа (2.46 Å) примерно такое же, как в металле (2.48—2.52 Å), что указывает на наличие взаимодействия. Кроме того, угол $FeCFe$ равен 87° , т. е. очень сильно уменьшен по сравнению с нормальным валентным углом углерода, имеющего трех соседей (120°). Такое искажение угла может быть обусловлено только стягивающим действием связи $Fe-Fe$.

Для $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ возможны, например, структуры типа (20):



(20)

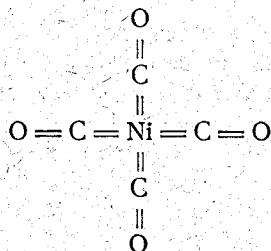
Кобальт с его девятью электронами не дает карбонила с одним атомом металла. Если бы образовался тетракарбонил с четырьмя двойными связями $\text{Me}=\text{C}=\text{O}$, то при этом неизбежно один электрон остался бы неиспользованным. Возникает $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, в котором два тетракарбонильных радикала соединены, повидимому, связью $\text{Co}-\text{Co}$; как, например, в структуре (21):



(21)

У атома никеля имеется десять внешних электронов. Из них максимум восемь могут быть холостыми. Никель дает тетракарбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

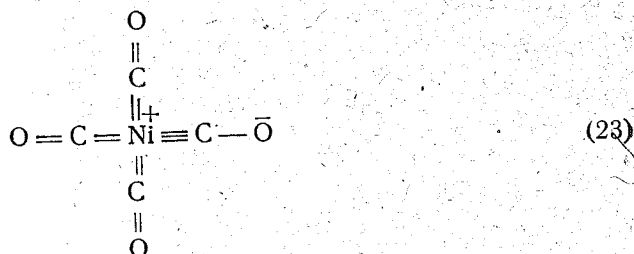
В $\text{Ni}(\text{CO})_4$ возможны четыре двойные связи (22):



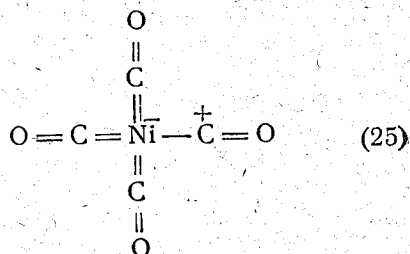
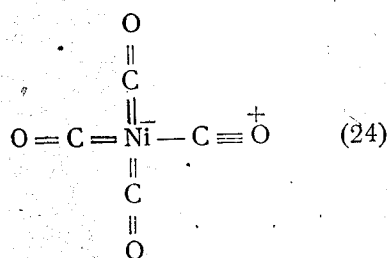
(22)

Пятая группа CO не присоединяется, так как у никеля нет больше ни холостых электронов, ни свободных p -ячеек, куда могли бы перейти электроны от CO с повышением валентности металла.

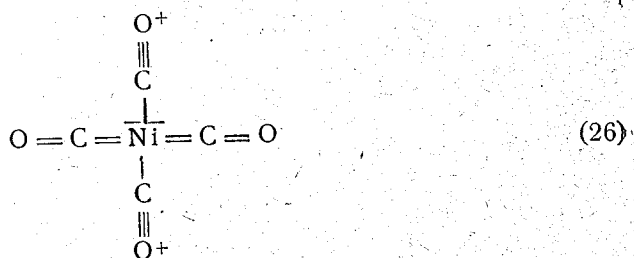
Никель может также фигурировать в качестве однозарядного положительного иона с девятью холостыми электронами. Это приводит к четырем структурам типа (23).



В однозарядном отрицательном ионе никеля максимальное число холостых электронов равно семи. Это порождает структуры:



Кимбалл [6] указывает, что при тетраэдрической конфигурации только две π -связи могут быть прочными. В связи с этим он предлагает структуру (26):



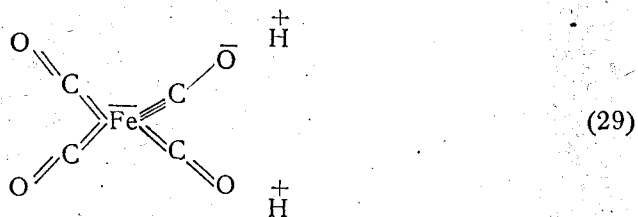
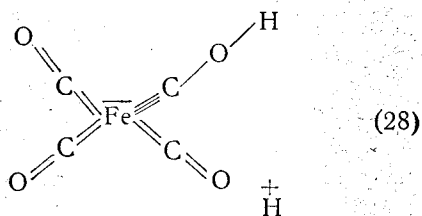
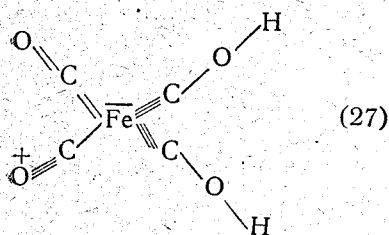
Во всяком случае молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ резонирует между большим числом структур с разной локализацией π -связей и зарядов. Осуществляются разные состояния с валентностью никеля от 9 до 6.

В соединениях элементов с d -электронами понятие валентности должно быть расширено. В таких молекулах, как H_2O или NH_3 , можно говорить о двухвалентном кислороде или трехвалентном азоте, поскольку эти состояния являются преобладающими, а другие состояния (например с одновалентным отрицательным кислородом) представлены слабее. У комплексообразующих атомов дело обстоит совсем иначе. Структуры с девяти-, восьми-, семи- и т. д. валентным никелем в $\text{Ni}(\text{CO})_4$, повидимому, мало отличаются по энергиям. Некоторые состояния могут быть представлены с близкими весами. Поэтому трудно выделить доминирующую структуру и преобладающую валентность. В таких соединениях можно говорить о размазанной валентности.

В свете изложенных представлений понятны структуры гидридов карбониллов $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, исследованные Эвенсом и Листером [7].

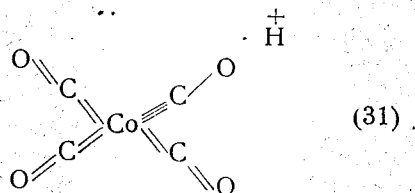
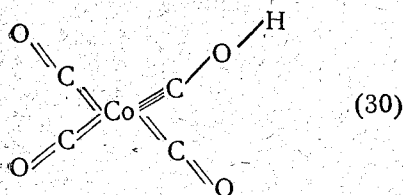
Оба соединения $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ и $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ имеют тетраэдрическую конфигурацию, как и карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$, изоэлектронный с ионами $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4^{--}$. Но тетраэдры в гидридах несколько искажены. Есть два неравных расстояния $\text{Me}-\text{C}$. В $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ расстояние $\text{Fe}-\text{C}$, равное 1.84 Å, авторы приурочивают связи между металлом и неизменной группой CO , а расстояние FeC , равное 1.79 Å, связи Fe с CON .

Этому гидриду, имеющему формулу $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CON})_2$, мы можем приписать резонансные структуры следующих типов (27—29):



и другие.

В $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ расстояние CoC равно 1.83 Å в CoCO и 1.75 Å в CoCON . Структурная формула может быть представлена следующим образом (30, 31):



Пониженное расстояние MeC в MeCON по сравнению с MeCO можно рассматривать как указание на увеличение роли структур с кратной связью. Именно благодаря тройной связи в структурах (30), (31), в которых использованы все девять электронов кобальта, возможно существование $\text{Co}(\text{CO})_3\text{CON}$ в отличие от $\text{Co}(\text{CO})_4$.

III. Нитрозила, нитрозил-карбонилы и нитрокомплексы

Способность окиси азота к присоединению связана с возможностью разных валентных состояний азота и кислорода и наличием у NO холостого электрона. В связи металла с NO резонируют следующие структуры:



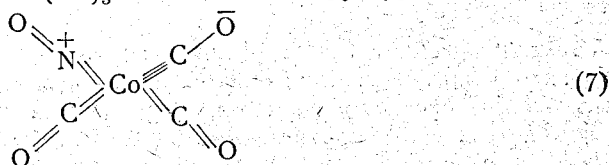
При этом металл дает либо один (1), (2), либо три электрона (3), (4). В нитрозилах железа $\text{Fe}(\text{NO})_4$ возможно большое многообразие структур, одна из которых приведена ниже (5):



То обстоятельство, что в карбонилах металл дает для связи MeCO всегда четное число электронов, а в нитрозилах — нечетное, объясняет существование смешанных нитрозил-карбониллов. Так, при действии NO на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ возникает монометаллический карбонил-нитрозил $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$. Железо, имеющее четное число d - и s -электронов, дает $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ с двумя группами NO. В $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ представлены структуры (6):

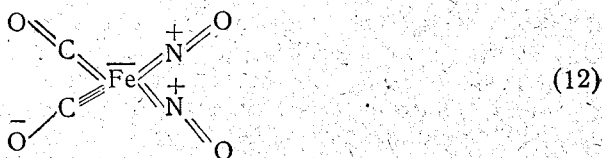
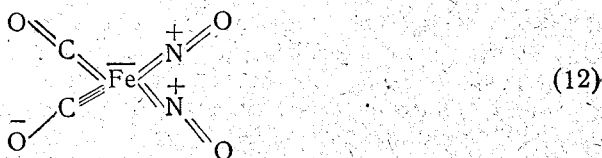
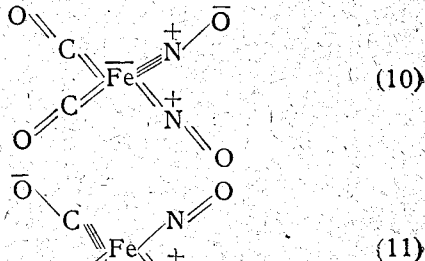
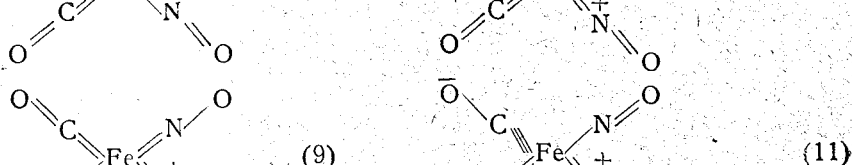
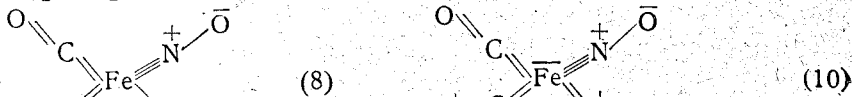


Большую роль в нитрозил-карбонилах играют также структуры, в которых группа NO заряжена дополнительно за счет группы CO, приобретающей отрицательный заряд. Так, в $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ возможны структуры типа (7):



В молекуле представлены еще и другие не приведенные здесь структуры, которые можно легко получить, исходя из валентных состояний CO (табл. 4) и присоединяющихся групп CO и NO.

В $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ возможны структуры (8—12) и др.



Гибкость групп CO и NO, способных заряжаться как положительно так и отрицательно, благоприятствует тому, что карбонилы, нитрозилы и род-

ственные им соединения существуют в виде незаряженных комплексных молекул, в отличие от других комплексов, известных только в виде ионов, заряд которых уравнивается ионами внешней сферы. Таково, например, положение в комплексах, в которых центральный атом связан только с группами NO_2 как в $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В этом соединении металл связан с азотом, а не с кислородом.

Из рентгеновских данных известна конфигурация атомов в ионе $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{---}$. Кобальт находится в центре октаэдра из азотов. Атомы кислорода расположены вне октаэдра, образуя с азотом нитрогруппы NO_2 . В группе NO_2 , в отличие от NO , азот уже положителен и четырехвалентен. В связи металла с NO_2 имеются резонансные структуры (13), (14), характерные для нитрогруппы:

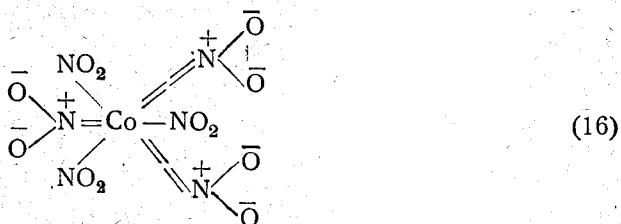


или структура с двойной связью MeN и отрицательным зарядом также и у второго кислорода нитрогруппы (15):



Возникновение таких структур за счет электронов металла, т. е. с появлением у последнего положительного заряда, лимитируется, во-первых, невыгодностью соседства двух плюсов у металла и азота и, во-вторых, тем, что в комплексах с несколькими нитрогруппами у металла должно было бы быть несколько плюсов. Отрицательный заряд у одной нитрогруппы не может уравниваться положительным зарядом другой, так как ни один из атомов нитрогруппы не может принять положительный заряд. Поэтому комплексы металлов с нитрогруппами существуют в виде отрицательных ионов, заряд которых компенсируется положительным зарядом внешней сферы.*

Комплексному иону $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{---}$ естественно приписать структуру типа (16):

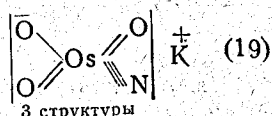
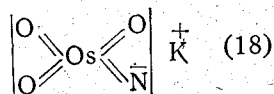
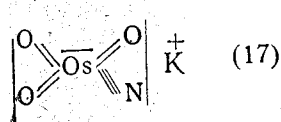


При этом в связях используются девять холостых электронов кобальта, которые образуют шесть σ - и три π -связи. Всего возможно 160 таких структур с разной локализацией π -связей и зарядов в нитрогруппах.

Из других соединений с высокой валентностью центрального атома упомянем комплекс $\text{K}(\text{OsO}_3\text{N})$, в котором согласно рентгенографическим

* Комплексы типа $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$ будут рассмотрены ниже.

данным кислородами и азот связаны непосредственно с осмием. При этом естественными являются структуры (17), (18) и (19).

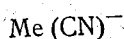


IV. Цианиды

В связи MeCN возможно наложение следующих состояний:



Последние две структуры можно описать совместно



не указывая, у какого из атомов цианидной группы находится отрицательный заряд.

Структуры (1), (4) представлены, например, в молекулах $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ и $\text{Zn}(\text{CN})_2$.

Молекула $\text{Hg}(\text{CN})_2$ линейная. В ней имеются две связи MeCN



σ-связи образованы s- и p-электронами атома Hg в состоянии $d^{10}sp$. Заметную роль должна играть также структура

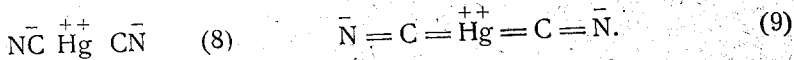


с одновалентной положительной ртутью $d^{10}s$, а также



с трехвалентной положительной ртутью d^9sp .

Менее представлены, вероятно, структуры



Вследствие наложения структур (7) и (9) можно ожидать, что расстояние HgC будет несколько меньше, чем в ординарной связи например в $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.

Структурным аналогом $\text{Hg}(\text{CN})_2$ является комплексный ион $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Ему можно приписать следующие структуры:



с трехвалентным незаряженным серебром (две σ-связи под углом в 180° за счет sp-электронов и π-связь, образованная холостым d-электроном (11):

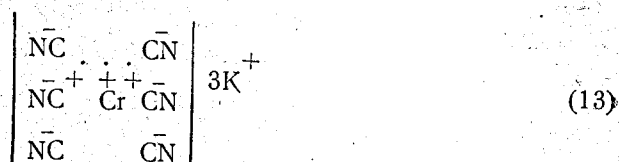


и вероятно, в меньшей степени (12)



Связи типов (1) — (4) осуществляются также в комплексных цианидах переходных элементов.

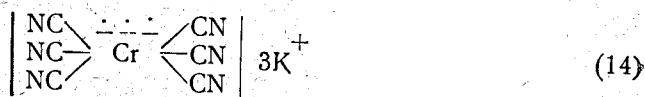
В $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, как показывает опытное значение магнитного момента, имеется три холостых электрона. Поскольку точно столько же холостых электронов имеется у CrCl_3 и у иона Cr^{+++} , можно было бы думать, что этот комплекс имеет следующую структуру (13):



(Точки обозначают холостые электроны).

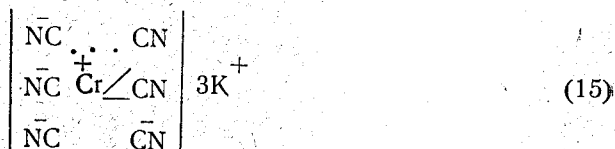
Однако такое предположение не обосновано.

Для $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ можно сформулировать другую предельную структуру, которая также удовлетворяет наблюдаемому магнитному моменту. Для этого следует положить, что хром в $\text{Cr}(\text{CN})_6^{---}$ находится в состоянии Cr^{---} с девятью холостыми электронами, шесть из которых используются в обычных связях с группами CN, а три остаются холостыми (14):



С состоянием хрома с тремя минусами мы уже встречались выше в случае карбониллов. Это состояние вообще характерно для хрома и его аналогов. Наличие трех пустых *p*-ячеек, повидимому, облегчает присоединение электронов к хрому.

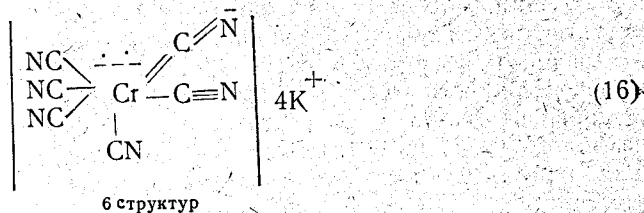
На первый взгляд каждая из структур (13) и (14) кажется маловероятной из-за большого числа зарядов (положительных или отрицательных) у центрального атома. Мы однако полагаем, что состояние $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ можно описать при помощи наложения структур (13) и (14), а также других структур с тем же числом неспаренных электронов, как, например, (15):



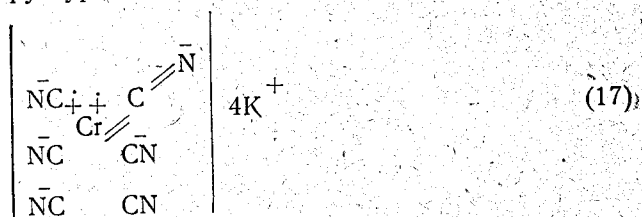
Предположение о резонансе в молекуле предельных структур типа (13) и (14), а также (15) и др. является способом описания реального состояния, которое осуществляется, когда валентные электроны как центрального, так и присоединенных атомов находятся в поле всех ядер на молекулярных орбитах.

Всего в связях в $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ занято двенадцать электронов. Поэтому все связи CrC ординарные даже в предельно-ковалентной структуре (14).

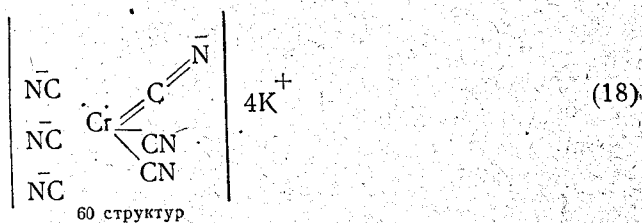
В $K_4Cr(CN)_6$ уже появляется возможность двойной связи в предельно ковалентной структуре



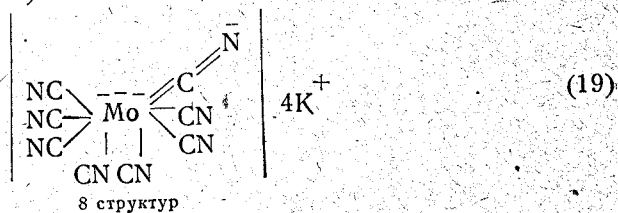
Магнитный момент μ_B соответствует двум холостым электронам. Предельно-ионная структура с двухзарядным положительным ионом хрома и шестью ионами $(CN)^-$ не согласуется с наблюдаемым магнитным моментом (так как ион Cr^{++} имеет четыре холостых электрона). Такая структура с четырьмя холостыми электронами не может резонировать с предельно-ковалентной структурой (16), поскольку комбинировать могут только состояния с одним и тем же суммарным спином. Поэтому в данном случае предельно-ионная структура имеет вид (17):



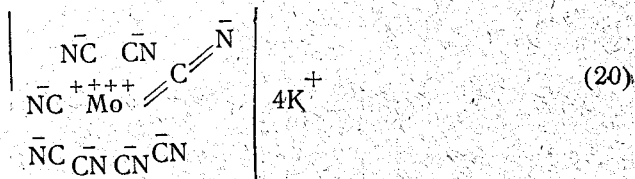
Имеется также ряд промежуточных структур с тем же числом холостых электронов, например (18):



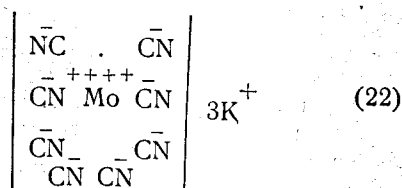
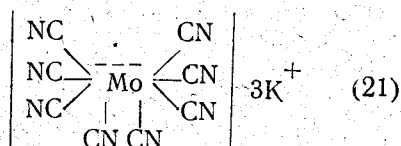
Известны диамагнитные октацианиды $K_4Mo(CN)_8$ и $K_4W(CN)_8$. В них представлены с разными весами все структуры от предельно-ковалентных с девятивалентным Mo^{---} (19) или W^{---}



до предельно-ионных (20):



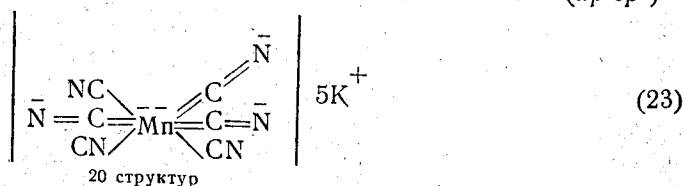
Возникает вопрос, почему Cr^{---} использует в цианидах только шесть из своих холостых электронов, а Mo^{---} может использовать все девять, образуя комплекс с координационным числом 8. Это обусловлено, повидимому, двумя причинами. С одной стороны, больший размер атома молибдена позволяет разместиться восьми группам CN с меньшими стерическими затруднениями, чем в случае хрома. Возможно к тому же, что потеря внутриатомного резонанса у Mo и W меньше, чем у Cr из-за большего главного квантового числа последних электронов Mo и W. Для $\text{K}_8\text{Mo}(\text{CN})_8$, который должен иметь один холостой электрон, возможны следующие предельные структуры:



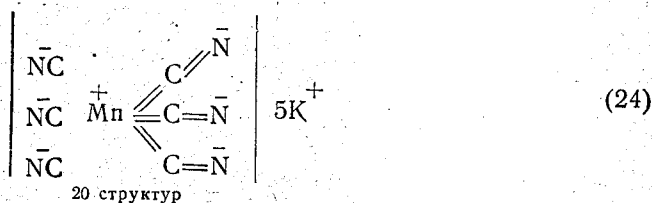
и ряд промежуточных.

Рассмотрим структуру комплексных цианидов марганца $\text{K}_5\text{Mn}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$.

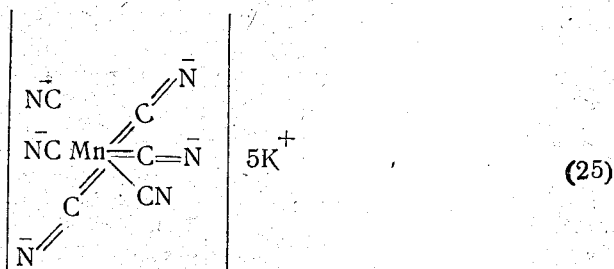
Согласно нашим представлениям в $\text{K}_5\text{Mn}(\text{CN})_6$ заметную роль должна играть предельно-ковалентная структура с девятивалентным $\text{Mn}^{--} (dp^2sp^3)$



В этой структуре нет холостых электронов. Соответственно этому, предельно-ионная структура имеет вид:

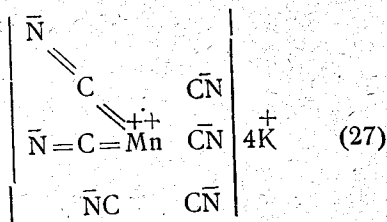
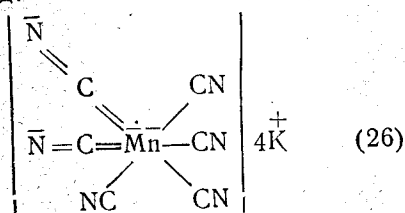


Кроме того, имеется резонанс с промежуточными структурами, как, например, (25):

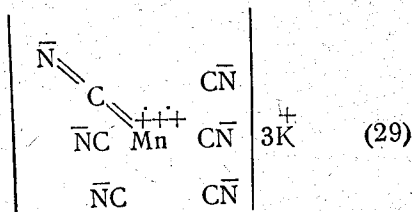
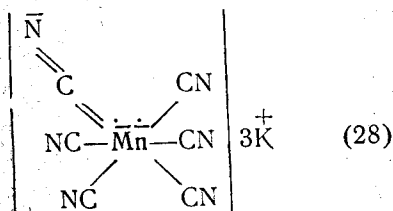


В соответствии с этими структурами в данной молекуле не должно быть холостых электронов. По последним измерениям Гольденберга [8] магнитный момент $\text{K}_5\text{Mn}(\text{CN})_6$ равен $1.05 \mu_B$, т. е. меньше, чем было бы при одном холостом электроне, и обусловлен, повидимому, орбитальным магнетизмом.

Предельные структуры $K_4Mn(CN)_9$ с одним холостым электроном имеют вид:

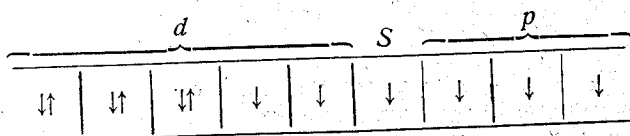


а для $K_3Mn(CN)_6$ с двумя холостыми электронами возможны предельные структуры:



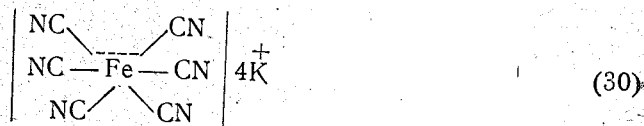
Вопрос о строении молекулы $K_4Fe(CN)_6$ неоднократно обсуждался в прежних работах. Комплексные цианиды элементов группы железа обычно рассматриваются в генетической связи с простыми соединениями этих атомов. Так, например, $K_4Fe(CN)_6$ считают соединением двухвалентного железа, а $K_3Fe(CN)_6$ — трехвалентного. Но валентное состояние железа в $K_4Fe(CN)_6$ совсем иное, чем в $Fe(CN)_2$ или $FeCl_2$. На это указывают магнитные данные. $FeCl_2$ имеет магнитный момент, отвечающий четырем холостым электронам, а комплекс $K_4Fe(CN)_6$ диамагнитен. Это значит, что в $FeCl_2$ в связях используется только часть внешних электронов атома, а другие остаются незапаренными, тогда как в $K_4Fe(CN)_6$ все внешние электроны железа спарены в связях с группами CN. Тем самым опыт отвергает структуру иона $Fe(CN)_6$ в виде Fe^{++} и шести ионов $(CN)^-$.*

В свое время Паулинг [10] высказал идею, что образование такого рода ковалентных комплексов сопряжено со спариванием всех шести внешних электронов Fe^{++} в трех d -ячейках. При этом у иона оказываются свободными две d -, одна s - и три p -орбиты. Они используются для образования донорно-акцепторных связей с группами $(CN)^-$ за счет электронов последних. Это по существу означает, что шесть электронов (по одному от каждой группы CN) переходят к иону Fe^{++} с образованием Fe^{----} с шестью d^2sp^3 -холостыми электронами.



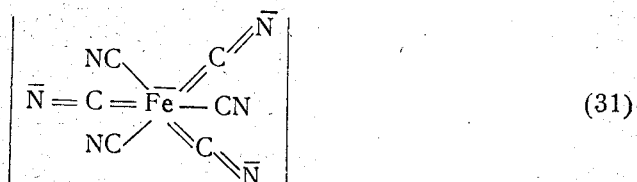
* Предположение, что диамагнетизм $K_4Fe(CN)_6$ обусловлен спариванием электронов в ионе Fe^{++} под влиянием сильных электрических полей окружающих ионов CN^- , оказывается несостоятельным, ибо в $(NH_4)_3FeF_6$ (в более сильном поле ионов фтора) не происходит погашения спинового магнетизма [3].

Эти электроны дают ковалентные связи с неспаренными электронами групп CN. Таким образом, если быть последовательным, то структуру Паулинга надо выразить в виде (30):

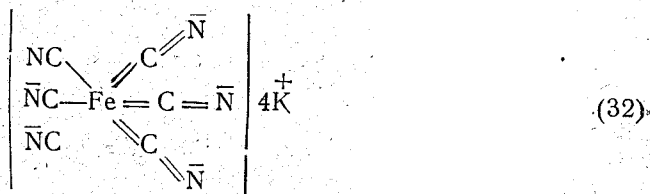


Однако Ван-Флек и Шерман [11] и впоследствии сам Паулинг [12] указали, что такая структура мало вероятна из-за накопления большого числа отрицательных зарядов у железа.

Мы полагаем, что в подобных случаях нет необходимости прибегать к принудительному спариванию электронов и к донорно-акцепторным связям, а можно описать структуру таких комплексов, учитывая рассмотренные выше валентные состояния железа. Существенными являются, повидимому, структуры типа (31), на которые указал Паулинг [13], с железом в состоянии однозарядного отрицательного иона, образующего девять ковалентных связей:

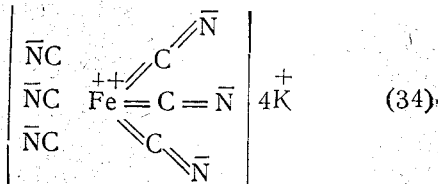
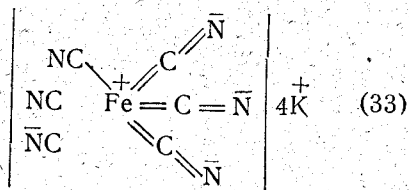


Наличие большого числа σ - и π -связей окупает затрату энергии на возбуждение валентного состояния железа (распаривание d^2 - и s^2 -электронов). С другой стороны, в структуре (31) в отличие от (30), отрицательные заряды не находятся все у железа, а рассредоточены по всему иону. Наряду с (31) возможно также наложение еще 60 структур типа (32):



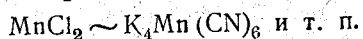
с незаряженным восьмивалентным железом.

Следует учесть также мыслимые структуры с положительным семивалентным и шестивалентным железом типа (33—34):

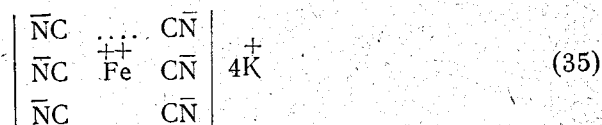


В структурах (31)—(34) все электроны спарены, суммарный спин везде имеет одинаковое значение (равное нулю) и, следовательно, все они могут резонировать друг с другом. Таким образом, в этой молекуле в основном имеется наложение девяти (Fe^-), восьми (Fe), семи (Fe^+) и шестивалентного (Fe^{++}) железа. Имеет место резонанс всех структур от предельно-ковалентной (31) до предельно-ионной (34). Существенно, что в этом и других рассмотренных случаях предельно-ионные структуры иные, чем были бы при чисто

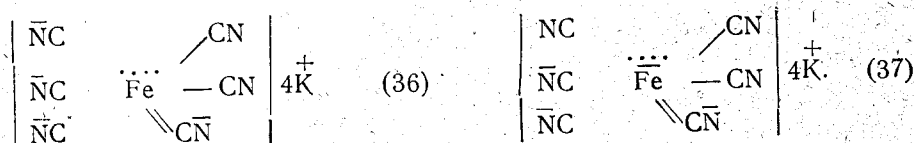
электростатическом взаимодействии центрального иона с присоединенными, а именно в предельно-ионных структурах (17), (20), (24), (27), (29), (34) не все группы CN находятся в виде свободных ионов (CN^-). Они частично находятся в состояниях $=\text{C}=\bar{\text{N}}$. Если у центрального положительного иона имеются холостые электроны, то последние могут дать двойные связи с группами CN^- , при этом энергия электростатического взаимодействия в основном сохраняется и одновременно выигрывается еще энергия образования ковалентных σ - и π -связей. Это и является, повидимому, причиной уменьшения числа холостых электронов и, зачастую, диамагнетизма при переходе от некомплексных соединений этих элементов к комплексным цианидам, например:



Действительно, сравним приведенные выше структуры $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (31)—(34) с гипотетическими структурами, в которых Fe находится в таком же состоянии, как в FeCl_2 (d^6sp) с четырьмя холостыми электронами:

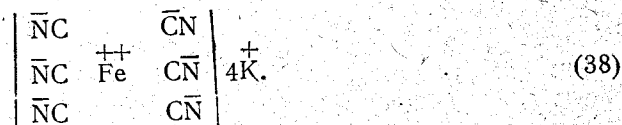


и другие структуры с более высокими валентностями, но с тем же числом холостых электронов:

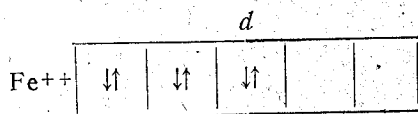


Легко видеть, что электростатическое взаимодействие примерно одинаково в (34) и (35) или (32) и (36) или в (31) и (37), но в структурах (31), (32) и (34) имеются лишние двойные связи $\text{Fe}=\text{C}=\bar{\text{N}}$, что и делает эти структуры более выгодными и обуславливает диамагнетизм $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Для $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ мыслима еще, вообще говоря, и чисто ионная структура (38).

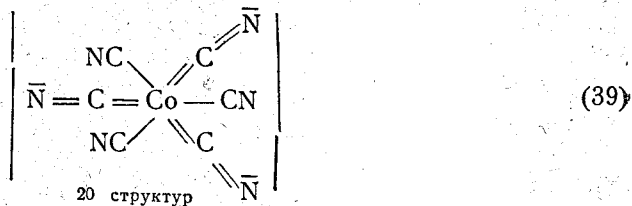


Но чтобы согласовать ее с наблюдаемым диамагнетизмом и допустить к участию в резонансе со структурами (31)—(34), нужно предположить, что ион Fe^{++} находится здесь не в состоянии с шестью холостыми электронами, как в структуре (34), и не в основном состоянии d^6 (с четырьмя холостыми электронами), а в состоянии, когда все шесть электронов спарены в трех d -ячейках



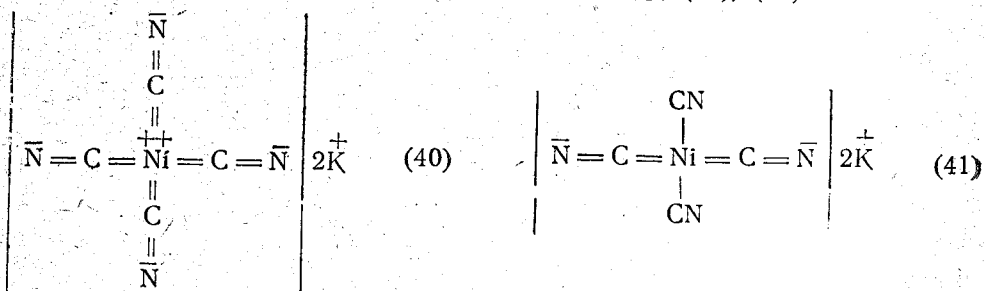
Принудительное спаривание требует заметной затраты энергии, так что это состояние иона является энергетически весьма невыгодным и соответствующая структура крайне мало вероятна.

Ион $\text{Co}(\text{CN})_6^{--}$ — изоэлектронен с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}$. Ему можно приписать в качестве доминирующих структуры типа (39):

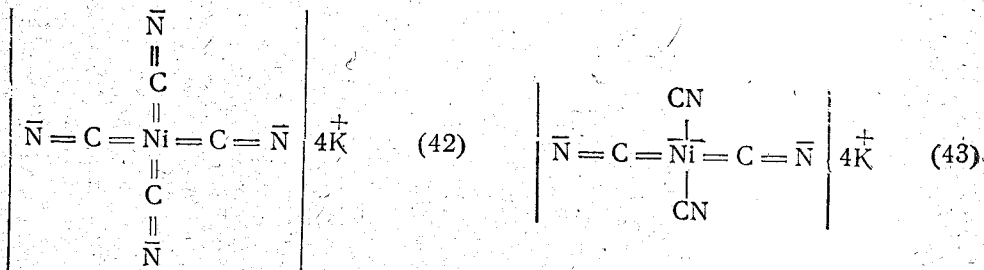


Использование всех девяти электронов кобальта в связях обуславливает наблюдаемый диамагнетизм этого соединения.

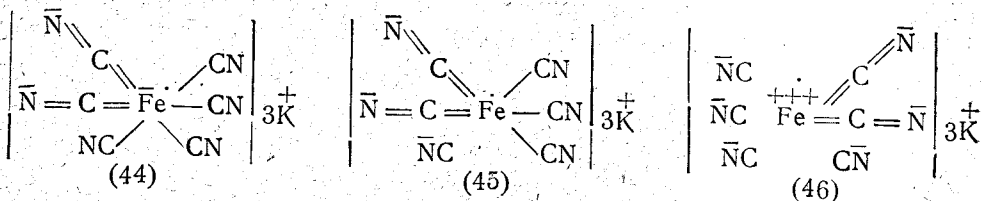
В $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ и аналогичных комплексах палладия и платины представлены, вероятно, структуры разных типов, как, например, (40), (41):



Цианид $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ может иметь структуры:

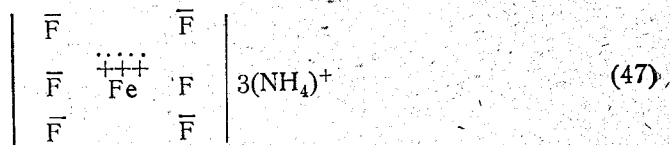


Построить диамагнитную молекулу $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ нельзя, поскольку общее число электронов нечетное, но высказанные выше соображения позволяют понять, почему число холостых электронов в ней будет минимально. Магнитный момент $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ равен $2.33 \mu_B$, т. е. отвечает одному холостому электрону. Состояние железа в этой молекуле существенно отличается от трехвалентного железа в FeCl_3 с пятью холостыми электронами. Этот комплекс можно представить как наложение структур:

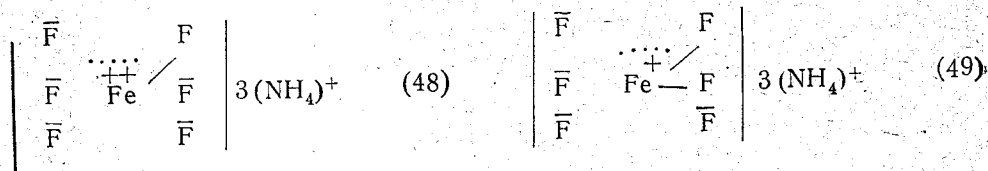


В отличие от $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ молекула $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ имеет магнитный момент $5.9 \mu_B$, отвечающий пяти холостым электронам. Это показывает, что состо-

ание центрального атома такое же, как и в FeCl_3 . Только три из восьми электронов железа участвуют в связях. Это согласуется с ионной структурой:



с пятью холостыми электронами у иона Fe^{+++} . Но следует также учесть возможные структуры с частично ковалентными связями и тем же числом неспаренных электронов, например:



Резонанс всех подобных структур дает некоторый выигрыш энергии.

Сохранение холостых электронов в FeF_6 может быть связано с тем, что в связи MeHal возможны лишь состояния $\text{Fe}-\text{F}$ (ковалентная связь между незаряженными атомами) и $\text{Fe}^+ \bar{\text{F}}^-$ (электростатическое взаимодействие без ковалентной связи), но в отличие от группы CN невозможны ковалентные связи металла с отрицательным ионом $\bar{\text{F}}$.

Магнитный момент $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ указывает на существенную роль ионных связей в этом соединении. В диамагнитных галогенидах имеется наложение различных структур от предельно-ионных до предельно-ковалентных. В предельно-ионных структурах этих соединений металл присутствует в виде положительного, а галоиды — в виде отрицательных ионов. В предельно-ковалентных структурах связи металла с галоидом гомеополарные и металл находится в состоянии с повышенной валентностью за счет присоединения электронов на свободные орбиты. Реальное состояние является наложением предельных и всех промежуточных структур с разными весами. Так, например, комплексу K_2PtCl_4 можно приписать предельные структуры:



и ряд промежуточных. В структуре (50) все электроны попарно насыщают свои спины. Соответственно для возможности резонанса суммарный спин должен быть равен нулю и в структуре (51). Поэтому в данном случае платина не является ионом в основном состоянии с двумя холостыми электронами, а находится в менее выгодном диамагнитном состоянии, когда два электрона принудительно спарены. Это понижает вес структуры (51), так что главную роль играют ковалентные структуры.

V. Аммиакаты

Очень многие металлы, в том числе даже щелочные и щелочно-земельные, не являющиеся вообще комплексообразователями, дают аммиакаты и гидраты. Уже одно это указывает на отличие в характере связи в аммиакатах и, например, в цианидах.

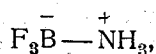
В твердом $\text{NaCl} \cdot 6\text{NH}_3$ причиной связи металла с аммиаком является взаимодействие иона Na^+ с диполем присоединяющейся молекулы



Такие аммиакаты имеют большую упругость пара NH_3 , что указывает на малую энергию ион-дипольной связи.

Наряду с этим известны и более прочные аммиакаты, особенно среди соединений элементов с *d*-электронами.

В этих случаях было бы ошибочно свести взаимодействие только к ион-дипольному. У азота есть тенденция к переходу в состояние четырехвалентного положительного иона. Если у центрального атома есть свободные квантовые ячейки, куда могут перейти лишние электроны, то наряду с ион-дипольным взаимодействием возникает связь такого же типа, как, например, в



осуществляемая двумя электронами азота (донорно-акцепторная связь).

Возможности перехода электронов к атому металла ограничены небольшим числом свободных ячеек. Как правило, последних бывает не больше трех (это *p*-орбиты; следующие за заполненными ячейками). Кроме того, накопление большого числа лишних электронов у металла энергетически невыгодно. Если же имеется соль, в которой анион обладает большим сродством к электрону, то „оттягивание“ электронов к кислотным остаткам благоприятствует донорно-акцепторной связи между металлом и аммиаком. Благодаря этому возникают ковалентные связи типа

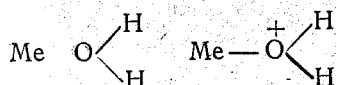


В группе $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ положительный заряд не локализован у азота, а может находиться также и у атомов водорода. Это согласуется с тем фактом, что NH_3 более склонен входить в координационную сферу, чем $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Интересно отметить, что пиридин ведет себя как первичный амин. Это связано с тем, что в пиридине заметно представлены структуры с отрицательным двухвалентным азотом.

В структурах типа (2) и (3), накладывающихся на ион-дипольное взаимодействие, выигрывается энергия связи азот—металл, обусловленной движением пары электронов в поле двух ядер. Кроме того, связи $\text{N}-\text{H}$ в $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ упрочняются благодаря частичному переходу азота в четырехвалентное состояние с возможностью sp^3 гибридизации. Таким образом, в аммиакатах можно говорить о резонансе состояний от ион-дипольного (1) и до предельно-ковалентных структур типа (2), (3).

Существенно, что комплексобразование селективно, т. е. отнюдь не все дипольные молекулы способны входить во внутреннюю сферу комплекса. Если бы все ограничивалось ион-дипольным взаимодействием, то легче всего образовывались бы комплексы с сильнополярными молекулами небольшого размера. Мы однако, не знаем случаев вхождения во внутреннюю сферу таких молекул, как HF , CH_3Cl или CH_3NO_2 , моменты которых больше, чем у аммиака, а размеры меньше, чем у пиридина или других сложных аминов, которые, однако, весьма склонны к образованию комплексов. Дело в том, что в последних молекулах есть атомы, способные переходить в новые состояния с повышенной валентностью.

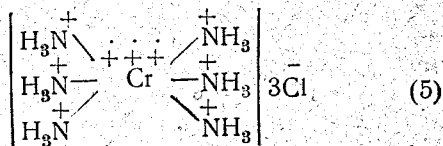
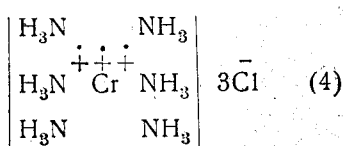
В гидратах, наряду с ион-дипольным, взаимодействием, известную роль играют структуры с оксониевым кислородом



Донорно-акцепторная связь легче осуществляется в случае атомов с *d*-электронами, способствуя образованию ряда весьма устойчивых аммиакатов. С этой точки зрения понятно, почему аммиакаты серебра, меди и золота прочнее аммиакатов натрия, калия и др.

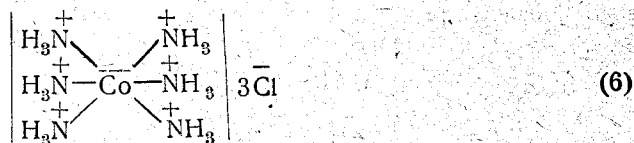
Если бы все определялось только электростатикой, то тенденция к комплексообразованию была бы тем больше, чем больше заряд и меньше радиус центрального иона. С этой точки зрения ионы Be^{++} и Al^{+++} должны быть лучшими комплексообразователями, чем железо, платина, кобальт и никель.

Магнитный момент $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ указывает на три холостых электрона. Это согласуется с резонансом большого числа структур, начиная от предельно-ионной (4) и до предельно-ковалентной (5):

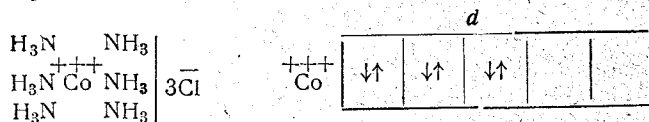


В структурах обоих предельных типов суммарный спин имеет одно и то же значение и, следовательно, возможен резонанс всех состояний, начиная от чисто ион-дипольного и кончая чисто ковалентным. Опытный парамагнетизм не является здесь доказательством какой-либо одной структуры, а согласуется с резонансом ряда состояний. В этом случае число неспаренных электронов не меняется при переходе от соли к аммиакату. Иначе обстоит дело в аммиакатах Co .

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ диамагнитен, тогда как CoCl_3 сильно парамагнитен. Паулинг рассматривает этот факт, как доказательство ковалентного характера связей в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ соответственно структуре *

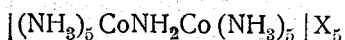


* Предельная ионная структура, согласующаяся с наблюдаемым диамагнетизмом, требует допущения диамагнитного трехзарядного иона кобальта, все шесть электронов которого спарены в трех *d*-ячейках:

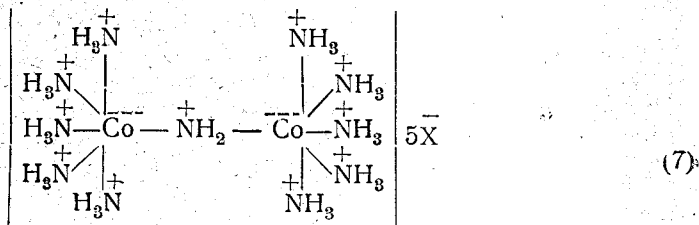


Если бы связь определялась только обычным ион-дипольным притяжением, в котором существен лишь заряд иона, то непонятно, с какой целью в данном случае затрачивается энергия на казалось бы ненужное спаривание электронов в ионе кобальта. Таким образом диамагнетизм является аргументом скорее в пользу структуры (6). Структурная формула с тремя минусами на кобальте является способом описания такого состояния, когда из общего количества всех электронов (9 у кобальта и 12 у шести CN) три переходят к атомам хлора, а восемнадцать находятся попарно на молекулярных орбитах в поле шести азотов и девяти *d*-*s*-кобальта.

С этой точки зрения предельную ковалентную структуру двухядерного комплекса



можно изобразить в виде:

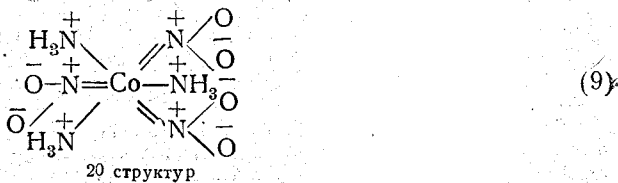


Наличие ковалентных связей между кобальтом и азотом позволяет понять, почему мостиком, соединяющим два атома кобальта, является группа $\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{—}$.

В $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ возникновение ковалентных связей металла с азотом было возможно благодаря переходу трех электронов к хлорам. Комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ существует без внешней сферы. Здесь есть только три донорноакцепторные связи металла с NH_3 , а связь Co—NO_2 является обычной ковалентной



Важным стабилизирующим фактором является возможность рассредоточения зарядов, благодаря сродству кислорода к электрону. Это приводит к предельной, повидимому, значительно представленной структуре с девятивалентным кобальтом:

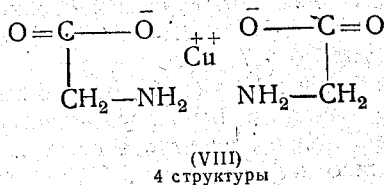
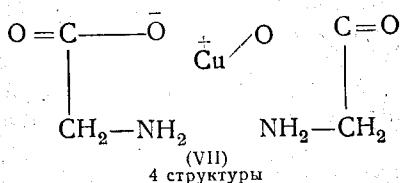
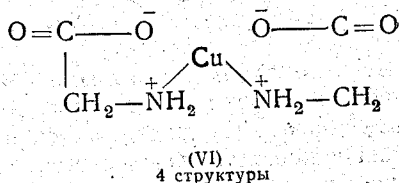
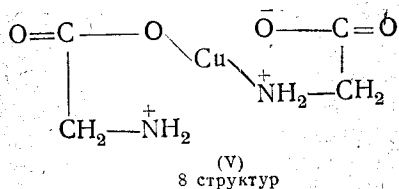
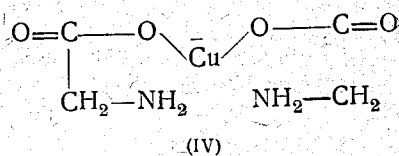
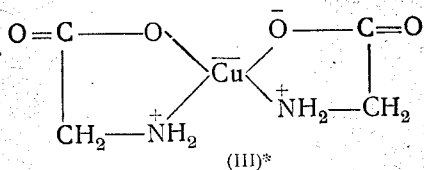
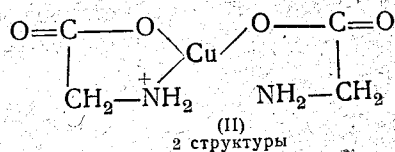
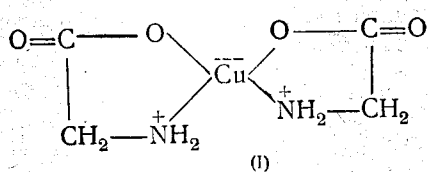


Поскольку в аммиакатах частично осуществляется обменная связь $\text{Me—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ с четырехвалентным положительным азотом, то основные свойства таких аммиакатов понижены подобно тому, как это имеет место, например, в анилине. Благодаря частично положительному характеру водорода в структуре $\text{Me—NH}_2\overset{+}{\text{N}}$ несколько усиливаются кислотные свойства.

VI. Внутрикмплексные соединения

Развитые здесь соображения о резонансе разных структур в типичных комплексах полностью применимы и к внутрикмплексным соединениям.

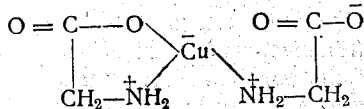
В качестве примера достаточно рассмотреть структуру гликоколята меди. Согласно нашим представлениям о характере связи металла с аминогруппой, в этой молекуле имеется наложение структур следующих типов:



Существенно то, что здесь есть резонанс большого числа структур, совместимых с валентными представлениями. В структуре (I) есть связи металла как с кислородами, так и с азотами, а в остальных структурах есть связи то $\text{Cu}-\text{O}$, то $\text{Cu}-\text{NH}_2^+$.

Прежде думали, что в таких внутрикомплексных соединениях в связях с анионом проявляются „главные“ валентности металла, а в связях с аминогруппой „побочные“. Такое разделение искусственно. Принципиального отличия в характере обоих типов связей нет. В дополнительных связях „комплексного“ типа появляется повышенная валентность центрального атома, об-

* В этих и других структурах минус может находиться как у одного, так и у другого кислорода группы OCO



Выводы

1. Сопоставлены энергетические уровни атомов с *d*-электронами. Небольшая разница в энергиях *d*-, *s*- и *p*-уровней приводит к тому, что у комплексообразующих атомов возможны высокие валентности вплоть до девяти. Реальность таких валентных состояний подтверждается магнитными данными. Высказаны соображения относительно причин сохранения холостых электронов в некомплексных соединениях.

2. В комплексных соединениях, содержащих группы CO, NO и NO₂, высокие валентности центральных атомов используются для образования большого числа связей, в том числе двойных и тройных (σ и π).

3. На основании этих соображений даны структурные формулы карбониллов, нитрозиллов, нитрокомплексов.

4. В свете тех же представлений рассмотрены структуры цианидов, галогенидов и внутрикомплексных солей. В цианидах существенную роль играют структуры $\text{Me}=\text{C}=\text{N}$.

Возможность двойной гомеополарной связи с группой CN, наряду с электростатическим взаимодействием, является причиной, по которой не осуществляются чисто-ионные структуры с холостыми электронами у центрального атома. То же обстоятельство объясняет уменьшенное число холостых электронов в цианидах по сравнению с не комплексными соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии. ОНТИ, стр. 31 (1936). — [2] Pauling, The Nature of the chemical Bond 2, Ed. (1940); Sidgwick, J. Chem. Soc., 1941, 433. — [3] Heisenberg, Z. phys., 39, 499 (1926). — [4] Brockway a. Cross, J. Chem. Phys., 3, 828 (1935). — [5] Powell a. Ewens, J. Chem. Soc., 1939, 286. — [6] Kimball, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940). — [7] Ewens a. Lister, Trans. Far. Soc., 35, 681 (1939). — [8] Goldenberg, Trans. Far. Soc., 36, 847 (1940). — [9] Van Vleck, J. Chem. Phys., 3, 807 (1935); Pauling, l. c., 108. — [10] Pauling, J. Am. Soc., 53, 1367 (1931). — [11] Пенни, Ван-Флек и Шерман, Квантовая теория валентности. — [12] Pauling, l. c., 235. — [13] Pauling, l. c., 236. — [14] Sugden, J. Chem. Soc., 1943, 328.

Поступило в Редакцию
12 октября 1944 г.

ON THE STRUCTURE OF COMPLEX COMPOUNDS

Y. K. Syrkin and M. E. Djatkina

Summary

1. A comparison is made of the energy levels of atoms with *d* electrons. The small difference in energy of the *d*-, *s*- and *p*-levels is regarded as evidence for the existence of higher valencies in complex-forming atoms up to nine. The reality of such states is confirmed by magnetic data. A tentative idea accounting for the existence of unpaired electrons in non-complex compounds is advanced.

2. The high valencies of the central atoms in complex compounds comprising CO, NO and NO₂ groups are used to form a great number of bonds with double and triple bonds (δ и π).

3. Basing on these considerations structural formula for carbonyls, nitrosyls and nitrocomplexes are advanced.

4. The structure of cyanides, halides and innercomplex salts is examined in the light of these conceptions. In cyanides an essential role is played by the structure $\text{Me}=\text{C}=\bar{\text{N}}$.

The possibility of a double homopolar bonds with the CN group together with electrostatic interactions accounts for the non-occurrence of purely ionic structures with unpaired electrons in the central atom. The lesser number of unpaired electrons in the cyanides as compared with non-complex compounds is due to the same fact.