

М. А. КЛОЧКО

**О СВЯЗИ МЕЖДУ КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ  
В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ЧИСЛОМ ВЕРШИН  
ПРАВИЛЬНЫХ ВЫПУКЛЫХ МНОГОГРАННИКОВ \***

В ряде исследований и монографий по комплексным соединениям встречаются указания на чрезвычайную редкость или малую достоверность координационных чисел (к. ч.) 5 и 7.

По мнению А. А. Гринберга, достоверность отдельных указаний на координационные числа 5 и 7 требует подтверждения [1 стр. 88]. Г. Б. Бокий в обзоре по кристаллохимии комплексных соединений, относящемся к 1948 г., указывает, что ни у одного из исследованных до сих пор соединений с пятью аддендами не найдено структуры, в которой комплексообразующий атом (ион) имел бы к. ч. 5. В комплексных соединениях как бы «избегается» к. ч. 5 и вместо него реализуются к. ч. 6 или 4 [2].

Р. Вейнланд в своем «Введение в химию комплексных соединений» указывает, что к. ч. 5 находится под вопросом [3], а Ф. Хайн в монографии, посвященной химическому координационному учению, пишет, что нечетные к. ч. встречаются значительно реже четных, а к. ч. 5 и 7 встречаются так редко, что даже трудно привести примеры из области комплексных соединений [4].

В литературе мы нашли несколько работ, авторы которых пытаются объяснить редкость нечетных координационных чисел и, в частности, к. ч. 5 и 7.

Г. Б. Бокий полагает, что дальнейшие исследования комплексных соединений с пятью аддендами могут привести в конце концов к обнаружению структур, в которых все эти пять заместителей будут располагаться вокруг комплексообразующего атома (иона), но признает, что подобная структура была бы редкой [2].

А. Ф. Уэллс считает, что факт редкого нахождения к. ч. 5 в ионных кристаллах связан, повидимому, с отсутствием существования симметричного расположения пяти ионов вокруг какого-либо иона [5, стр. 373].

Более подробно этот вопрос рассмотрели Г. Хюттиг и М. Лемберт.

Г. Хюттиг пытался найти число ( $n$ ) шаров, радиуса  $r_n$ , которые можно разместить вокруг центрального шара с радиусом, равным единице, таким образом, чтобы они его касались.

Он пришел к выводу, что, в случае, если  $n$  равно соответственно 4, 6, 8, 12 и 20, шары должны разместиться в вершинах правильных многогранников.

\* Доданено на коллоквиуме Отдела платины и комплексных соединений 23 октября 1953 г.

Для случая, когда  $n$  равно 5, 7, 9, 10 и 11, решение задачи довольно сложно и в настоящее время еще не получено [6]. Следует отметить, что и для чисел 8 и 12 Хюттиг не нашел однозначного решения, так как он предполагает для 8 шаров два возможных размещения, а для 12 — больше пяти.

М. Лемберт, указывая, что нет уверенности в существовании к. ч. 5, 7, 9, 10 и 11, связывает это обстоятельство с вопросами симметрии. По его мнению, допустимы только такие значения координационных чисел, которые делают возможным для всех заместителей пространственно симметричное и равноправное их расположение вокруг центрального атома. Заместители в числах 5, 7 или 9 могут расположиться вокруг центрального атома на равном от него расстоянии, но не так, чтобы быть на равном расстоянии друг от друга.

Решая задачу Хюттига с тем, однако, добавочным условием, что шары касаются друг друга, он находит (не приводя, как и Хюттиг, доказательства, а ссылаясь на помощь математика Веллштейна), что ее условиям отвечают семь чисел: 2, 3, 4, 6, 8, 12 и 20. Три шара лежат в углах разностороннего треугольника, а центры окружающих шаров, начиная с числа 4, лежат в вершинах правильных многогранников.

Лемберт отбрасывает число 2 из-за неопределенного отношения радиуса центрального и окружающих атомов и 20 вследствие малой устойчивости одного центрального иона с двадцатью аддендами и допускает существование пяти к. ч.: 3, 4, 6, 8 и 12 [7].

Таким образом, Хюттиг и в особенности Лемберт близко подошли к ответу на вопрос о числе заместителей, для которых возможно равномерное распределение в пространстве вокруг центрального атома, но эти авторы не дали однозначного решения этого вопроса.

Вейшланд в своем руководстве ссылается на Хюттига [3], а Хайн — на Лемберта [4], но оба приводят таблицы соотношений радиусов заместителей и центрального атома для различных координационных чисел, включая 5, 7, 9, 10 и 11, предполагая, что величины радиусов для этих последних координационных чисел совпадают с величинами для ближайших больших координационных чисел.

В других монографиях и руководствах таблицы отношений радиусов по Хюттигу или Лемберту приводятся без всяких указаний на возможность или вероятность того или иного координационного числа [1, стр. 251; 5, стр. 105; 8, стр. 371].

При решении вопроса о причинах отсутствия или сравнительной редкости к. ч. 5 и 7, а также 9, 10 и 11, можно принять одно из следующих двух положений:

1) к. ч. 5, 7, 9, 10 и 11 существуют, но пока еще найдено мало структур, отвечающих им. Дальнейшие исследования увеличат число этих структур;

2) существуют какие-то препятствия для осуществления этих координационных чисел (и, возможно, некоторых других). Если они и могут реализоваться, то при каких-то совершенно определенных и строго ограниченных условиях.

Знакомство с фактическим материалом указывает на то, что первое предположение мало вероятно, так как, например, даже при наличии пяти одинаковых атомов, соединенных с одним «центральным», в большинстве случаев к. ч. 5 отсутствует [2]. Это указывает на существование каких-то условий, мешающих реализации к. ч. 5. То же относится к к. ч. 7, 9, 10 и 11.

Для решения вопроса о том, какие координационные числа возможны, рассмотрим сначала определение координационного числа и причины его появления.

Согласно А. Вернеру, координационное число указывает на то, сколько атомов (или атомных групп) могут пространственно расположиться в пределах первой (внутренней) сферы элементарного атома [8, стр. 59]. Вернер представлял себе химическое сродство, как силу, равномерно действующую по всем направлениям в пространстве. Под действием этой силы каждый атом стремится равномерно окружить себя атомами или атомными группами, оказывающимися после этого в непосредственной связи с атомом, играющим роль центра притяжения [1, стр. 84].

На сферическое распределение активности центрального атома указывает также И. И. Черняев [9, стр. 21].

Если заместители идентичны, то они с одинаковой силой притягивают к центральному атому и с равной, но отличной от первой силой отталкивают друг друга. Число заместителей, окружающих центральный атом или ион (в дальнейшем ц. а.), зависит от относительной величины эффективных радиусов центрального иона и заместителей, по размещение последних в пространстве должно быть равномерным.

Такое размещение будет осуществлено, если центры заместителей равномерно распределяются по поверхности шара, в центре которого находится ц. а. Под равномерным распределением точек на шаре следует понимать такое их положение, когда они не лежат все на одной плоскости, а каждая из них находится на одинаковом расстоянии от всех ближайших к ней, а центральные углы, опирающиеся на любую пару соседних точек, равны.

При этом любая из этих точек во всех отношениях равнозначна любой другой, и, если путем вращения шара, какая-либо точка попадает на место другой, то и все остальные точки должны попасть на места, занимаемые до вращения другими точками. Иными словами, система этих точек на шаре имеет одинаковое расположение по отношению к любой из своих точек.

В то время, как задача о равномерном распределении точек вокруг какой-либо точки на плоскости решается для любого числа ( $n$ ) точек размещением их в углах правильного  $n$ -угольника, вписанного в окружность, в центре которой находится данная точка, условию равномерного распределения  $n$  точек в пространстве вокруг центральной точки, т. е. на поверхности шара, отвечает ограниченное число решений.

Этим условиям отвечают вершины (или центры граней) правильных выпуклых многогранников, вписанных в шар данного радиуса. Этим свойством вершин правильных многогранников и объясняется большая роль, которую играло их применение в теоретической химии, а именно применение тетраэдра для указания направлений атомов, соединяющихся с атомом углерода, и октаэдра — для установления расположения заместителей при к. ч. 6.

Мы рассматриваем здесь правильные выпуклые многогранники, т. е. такие, у которых все грани лежат по одну сторону от любой грани. У каждого такого многогранника все его вершины, ребра и грани соответственно равнозначны. Все грани представляют правильные многоугольники.

Существует всего только пять выпуклых правильных многогранников: тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр и икосаэдр с числом граней, соответственно, 4, 6, 8, 12 и 20 и с числом вершин — 4, 6, 8, 20 и 12 (табл. 1). Других правильных выпуклых многогранников в пространстве трех измерений не существует.

Эти многогранники обладают свойством взаимности или дуальности, заключающимся в том, что центры граней одного могут быть вершинами другого, а следовательно, число граней одного равно числу вершин другого. Так, куб дуален октаэдру, а додекаэдр — икосаэдру. Тетраэдр дуален сам себе [10, 11].

Таблица 1  
Элементы правильных многогранников

Многогранник	Число		
	граней	ребер	вершин
Тетраэдр . . . . .	4	6	4
Куб . . . . .	6	12	8
Октаэдр . . . . .	8	12	6
Додекаэдр . . . . .	12	30	20
Икосаэдр . . . . .	20	30	12

Можно доказать, что кроме чисел, отвечающих числу вершин или граней правильных выпуклых многогранников, а именно 4, 6, 8, 12 и 20, а также числа 2, не существует других конечных чисел, отвечающих равномерному распределению точек на шаре.

Так как я не нашел в кристаллографической и математической литературе доказательства этой теоремы [10—17], то привожу следующее доказательство.

Допустим, что существует некоторое целое положительное и конечное число  $n$ , которое больше двух и отличается от числа вершин правильных выпуклых многогранников, т. е. не равно 4, 6, 8, 12 или 20, но такое, что  $n$  точек можно равномерно распределить на поверхности шара. Соединив плоскостью каждые три ближайшие точки, не лежащие на одной дуге большого круга, мы получили бы в результате пересечения этих плоскостей правильный выпуклый многогранник, но совпадающий, однако, ни с одним из существующих пяти. А так как их существует только пять [10, 11], то иное равномерное распределение точек на поверхности шара, отличающееся от распределения вершин, вписанных в шар пяти правильных выпуклых многогранников, невозможно\*.

Две точки тоже можно расположить равномерно на поверхности шара, поместив их в двух его полюсах. Каждой из этих точек будет отвечать на поверхности шара область — полушарие, все точки границы которой, т. е. точки экватора, будут равно удалены от этой точки. При двух точках соблюдается и равенство центральных углов между ними.

Что касается трех точек, то при любом их положении на шаре они будут лежать на одной плоскости, которая, в случае совпадения ее с плоскостью большого круга шара, дает возможность разместить три точки на наибольшем расстоянии друг от друга таким образом, что любая пара их образует с центром шара угол, равный  $120^\circ$ . Но и последнее распределение этих точек, лежащих на одной плоскости, не является пространственно равномерным, так как при этом используются направления от центра шара к его экватору, а полярные направления не используются. Участки, отвечающие

\* Это доказательство, будучи верным, не является достаточно строгим и полным хотя бы потому, что можно было бы соединять плоскостями не только три, но и четыре или пять точек, образующих, соответственно, квадрат или правильный пятнугольник. В этом случае мы пришли бы к тем же результатам, так как квадраты образуют только один правильный выпуклый многогранник — куб, а правильные пятнугольники — тоже только один — додекаэдр. Следовательно, и в этих случаях новые правильные многогранники не могут образоваться. Соединять же плоскостью шесть точек с самого начала не имеет смысла, так как три шестиугольника, расположенные вокруг одной точки, дают не пространственный угол, а плоский.

Приходится, однако, выразить сожаление, что специалисты-математики не уделили, повидимому, вопросу о равномерном распределении точек на шаре никакого внимания.

этим точкам (пересечение отвечающих им шаров со сферой центральной точки), не распределены равномерно по всей сфере (как в случае вершин правильных многогранников), а охватывают лишь экваториальный ее пояс.

Таким образом, мы имеем шесть чисел, отвечающих возможному равномерному расположению точек на поверхности шара, а именно 2, 4, 6, 8, 12 и 20.

Рассмотрим теперь условия, которым должны отвечать координационные числа для центрального атома комплексных соединений.

Во-первых, мы исходили, из идентичности заместителей, так как только при этом условии силы притяжения и отталкивания вызывают равномерное распределение заместителей по поверхности шара и к. ч., отличающиеся от перечисленных выше, и, в частности, к. ч. 5 и 7 и 9 не могут при этом иметь места.

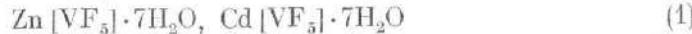
Выше уже указывалось, что в изученных (до 1948 г.) структурах комплексных соединений не найдено к. ч. 5 для комплексообразующего атома [2].

В свое время наличие многочисленных гидратов с пятью и семью молекулами воды служило серьезным аргументом против теории Вернера. Так, Н. С. Курнаков, признавая, что объяснение явлений стереоизомерии — одна из наиболее существенных заслуг теории Вернера, считал попытку этого ученого свести весь обширный класс сложных солей (т. е. комплексных соединений по современной номенклатуре) к двум определенным типам, характеризующимся к. ч. 4 и 6, гораздо менее удачной.

Н. С. Курнаков указывает далее, что число гидратов, заключающих на один атом металла 7, 8, 9 и даже 12 частиц воды, весьма значительно и является характерным для целых групп соединений [18, стр. 50].

Но в семиводных сульфатах марганца, кобальта, никеля и цинка одна молекула воды связана с радикалом  $\text{SO}_4^{\cdot}$  и, по Вернеру, эти соединения изображаются формулой  $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4\text{H}_2\text{O})$ .

У гентагидратов солей тяжелых металлов фторо- и оксифторокислот, например:



и т. д. из семи молекул воды шесть принадлежат атому тяжелого металла, а одна — комплексному кислотному остатку  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]\left[\text{V}_{\text{F}_5}\text{OH}_2\right]$ ;

$[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]\left[\text{V}_{\text{F}_5}\text{OH}_2\right]$ . Координационные числа как цинка, так и ванадия равны шести, а не пяти, как это следовало бы из формулы (1) [8, стр. 192—193].

Известно далее, что в пента- и гентагидратах последняя молекула воды удаляется лишь при температуре 200—300°, а в структуре подобных солей одна молекула воды занимает особое положение и вокруг ц. а. координируются четыре и шесть молекул воды [5, стр. 434].

Что касается разнородных заместителей, то они, вступив во внутреннюю сферу, не создают нового направления в пространстве, а могут только изменить эти направления, «расталкивая» или сближая другие аддэнды, в зависимости от большей или меньшей величины радиуса нового заместителя по сравнению с радиусом прежних.

Нужно, однако, заметить, что к. ч. 20 мало вероятно, так как конфигурация из 20 заместителей вокруг одного атома (иона) едва ли будет устойчивой. Это же в некоторой степени относится и к к. ч. 12, как это имеет место в структурах по полуправильному многограннику — кубооктаэдру, которым можно заполнить без промежутков все пространство [15].

При построении кристаллической решетки реализуются: условия плотнейшей упаковки, большее, по сравнению с существующим внутри первой сферы комплексного соединения, разнообразие характера связи и возможность в некоторых случаях ее направленности. Это приводит к нарушению равномерного распределения координирующихся атомов вокруг ц. а.

Изменение равномерного распределения заместителей вокруг ц. а. при наличии плотнейшей упаковки легче всего проследить на примере укладки одинаковых шаров. Если эти шары радиуса  $a$  расположить в пространстве таким образом, чтобы их центры лежали в вершинах кубов, у которых длина ребра равна  $2a$ , то каждый шар будет касаться шести других, расположенных вокруг него в вершинах правильного октаэдра.

Если же шары уложены плотнейшим образом, то, независимо от порядка следования этих слоев (которые, начиная с третьего вертикального, могут занимать различное положение по отношению к нижнему слою) [19], каждый шар имеет уже 12 ближайших соседей, находящихся от него на одинаковом расстоянии, но центры которых расположены по поверхности шара неравномерно.

Вследствие того, что равномерное правильное расположение 12 и 20 точек по поверхности шара вокруг его центра возможно лишь по вершинам правильных додекаэдра и икосаэдра, а эти многогранники из-за наличия у них осей симметрии пятого порядка не являются кристаллографическими фигурами, в структурах с координационными числами больше восьми невозможно равномерное распределение заместителей в пространстве. Существует, однако, фигура, близкая к правильному икосаэду, у которой грани состоят из 8 равносторонних и 12 равнобедренных треугольников; этот многогранник, не имеющий осей пятого порядка, встречается в структурах [12].

В этом случае требование построения бесконечной трехмерной кристаллической решетки, налагающееся на условие равномерного размещения координирующихся атомов вокруг ц. а., превращает это равномерное распределение по шару в неравномерное (неравенство расстояний заместителей от ц. а. или друг от друга или то и другое вместе).

В соединении  $K_2[PtCl_6]$  атомы платины располагаются в центре правильных октаэдров, в вершинах которых находятся атомы хлора. К. ч. калия равно 12, его атомы располагаются в вершинах кубооктаэдра [21].

Эти же обстоятельства могут служить причиной появления в некоторых случаях координационных чисел, отличающихся от числа вершин в выпуклых правильных многогранниках, что приводит к различным расстояниям координирующихся атомов (групп) от центрального атома.

Однако и в кристаллических структурах число примеров с к. ч. 5 и 7 значительно меньше числа соединений, имеющих пять или семь одинаковых атомов и групп.

Можно указать, к примеру, на пятихлористый фосфор, в структуре которого, по мнению Н. В. Белова, не может быть и речи о к. ч. 5, так как структурными составляющими являются анион  $[PCl_6]^-$  в октаэдрах и катион  $[PCl_4]^+$  в тетраэдрах.

В соединении  $CaZn_5$  цинк имеет шестерную координацию, а кальций — к. ч. 12 [19].

Если какое-либо соединение имеет в кристаллической решетке к. ч. 5, 7 или 9, то при наличии известной симметрии расстояния между центральным атомом и атомами его окружающими, а также расстояния между последними неодинаковы. При к. ч. 5 атомы расположены в вершинах три-

гональной бипирамиды ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ); для к. ч. 7 — в вершинах октаэдра и близко к центру одной его грани ( $\text{ZrF}_3^-$  в  $\text{K}_3\text{ZrF}$ ). При к. ч. 9 имеется трехгранная призма, у которой заняты шесть вершин и три точки близ центров граней, и т. д. [20].

Однако во фторидах формулы  $A_2\text{RF}_5\text{H}_2\text{O}$ , где  $A = \text{Pb}, \text{Tl}$ , а  $R = \text{V}, \text{Cr}$  атомы фтора занимают пять вершин октаэдра, а шестая — занята молекулой воды [21].

К. ч. 3 может отвечать или плоскостному расположению, когда центральный атом лежит в плоскости заместителей, или пространственному, когда ц. а. лежит вне этой плоскости. И тот и другой случаи не отвечают равномерному распределению заместителей в пространстве.

Для всякого к. ч. больше трех плоскостное расположение — исключение, вызванное особыми условиями, например, координационной «ненасыщенностью» центрального атома. В этом случае плоскость расположения внутренней сферы соединения может рассматриваться как элемент пространственной фигуры, отвечающей структуре «насыщенного» комплекса.

Так, например, квадрат, отвечающий внутренней сфере комплексных соединений двухвалентной платины, можно рассматривать, как экваториальную плоскость октаэдра, отвечающего комплексным соединениям четырехвалентной платины.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность профессору-доктору Г. Б. Бокию за его ценные советы и указания, которыми я пользовался при подготовке настоящей работы к печати.

## ВЫВОДЫ

1. Силы притяжения и отталкивания, существующие во внутренней сфере комплексных соединений, должны в случае одинаковых заместителей привести к равномерному распределению последних по поверхности шара, в центре которого находится центральный атом (ион).

2. В отличие от равномерного расположения точек вокруг центра на плоскости, для которого возможно любое число точек, задача о равномерном распределении точек на поверхности шара допускает лишь ограниченное число решений.

3. Равномерному распределению точек на поверхности шара отвечают вершины вписанных в этот шар правильных выпуклых многогранников — тетраэдра, октаэдра, куба, икосаэдра и додекаэдра, т. е. число точек, равное 4, 6, 8, 12 и 20. Кроме того, этому же распределению отвечает также число 2.

\* 4. Так как правильные додекаэдр и икосаэдр не являются кристаллографическими фигурами, то при координационных числах, больших восьми, не существует равномерного распределения заместителей вокруг центрального атома.

5. При различных заместителях во внутренней сфере комплексного соединения основными координационными числами являются 6, 4, 8, 12 и 2. К. ч. 5, 7, а тем более 9, 10 и 11 мало вероятны. К. ч. 3 отвечает только размещению заместителей в одной плоскости.

6. В кристаллических структурах, в которых встречаются различные типы химической связи и налагаются условия плотнейшей упаковки и симметрического строения кристаллов, могут иметь место в виде исключения также к. ч., отличающиеся от числа вершин правильных многогранников.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, 2-е издание. Л.—М., Госхимиздат, 1951.
2. Г. Б. Бокий. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 190.
3. R. Weinland. *Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen*. 2 Aufgabe. Stuttgart, Fr. Enke, 1924.
4. F. Heipn. *Chemische Koordinationlehre*. Leipzig, S. Hirzel, 1950.
5. А. Ф. Уэллс. Строение неорганических веществ. Изд-во ИЛ, М., 1948.
6. G. F. Hütting. Z. anorg. Chem., 1920, 114, 24.
7. M. Lembert. Z. phys. Chem., 1923, 104, 101.
8. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии, Л., ОНТИ, 1936.
9. И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 27.
10. Д. И. Переяслакин. Курс элементарной геометрии, часть II. М.—Л., Гостехиздат, 1949.
11. В. Н. Делоне. Многогранники. Статья в Б. С. Э. Изд. 1, том 39, 1938, стр. 562—568.
12. Е. С. Федоров. Симметрия и структура кристаллов. Избранные работы. М., Изд-во АН СССР, 1949; Статьи в Записках Петербургского горного ин-та за 1908—1914 гг.
13. Th. Liebisch, A. Schönflies u. O. Müggel. *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, 13, 1, Heft 3. Kristallographie.
14. Д. Гильберт и С. Кон-Фоссен. Наглядная геометрия. М.—Л., ОНТИ, 1936.
15. А. Д. Александров. Выпуклые многогранники. М.—Л., Гостехиздат, 1950, 428 стр.
16. Y. Steinitz. *Polyeder und Raumeinteilungen*. Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften. 1916, В III, 1, Heft 9.
17. А. М. Гинзбург. Симметрия на сфере, ОНТИ ИКТП Украины, Харьков, 1935.
18. Н. С. Куриаков. О сложных металлических основаниях (1893 г.). Собрание избранных работ. Том 1, Л., ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 7—106.
19. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
20. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. М.—Л., Изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1950.
21. Н. В. Белов. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1943, вып. 18, 412.