

VÝZNAM KRYŠTALOCHEMICKÝCH VÝSKUMOV PRE CHÉMIU KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN*

B. G. BOKIJ

Ústav všeobecnej a anorganickej chémie Akadémie vied SSSR, Moskva

1. Termínom komplexné zlúčeniny označujeme také zlúčeniny, ktoré vyhovujú týmto podmienkam:

a) Obsahujú skupinu atómov, ktoré sú navzájom viazané tesnejšie než s inými atómami. (Táto skupina sa v štruktúrnych vzorcoch uvádza obvykle v hranatých zátvorkách a nazýva sa komplexom.)

b) Tieto atómy sa zoskupujú okolo jedného atómu, ktorý nazývame centrálnym atómom. Centrálny atóm je atómom kovu a jeho koordinačné číslo je väčšie než jeho mocenstvo [6]. Táto definícia sa vzťahuje na jednojadrové komplexné zlúčeniny. V komplexnej zlúčenine môžu však byť dva, tri i viac centrálnych atómov zlúčených navzájom „mostíkmi“. Takto vznikajú dvojjadrové, trojjadrové a vo všeobecnosti mnohojadrové komplexné zlúčeniny. Mostíkom môže byť ako jednotlivý atóm, tak aj skupina atómov. Okrem toho komplexná zlúčenina môže obsahovať niekoľko rozličných jednojadrových, prípadne mnohojadrových komplexov, napríklad $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{TlCl}_6]$.

Chemici syntetici ako charakteristiku komplexnej zlúčeniny často uvádzajú ešte podmienku stálosti komplexu vo vodnom roztoku. Táto podmienka je pre kryštalochémiu celkom nezáväzná.

2. Najpodstatnejším pojmom chémie komplexných zlúčenín je pojem koordinačného čísla. Predovšetkým zavedenie tohto pojmu do chémie malo za následok utvorenie jej nového odvetvia — koordinačnej chémie. Je prirodzené, že súčasne sa vypracovali aj prvé metódy určenia koordinačných čísel v konkrétnych prípadoch. V anorganickej chémii to boli práce A. Wernera a L. A. Čugajeva, ktoré umožnili určiť koordinačné číslo kobaltu, platiny a niektorých iných atómov kovov v komplexných zlúčeninách. S pojmom koordinačného čísla úzko súvisí pojem koordinačného mnohostena.

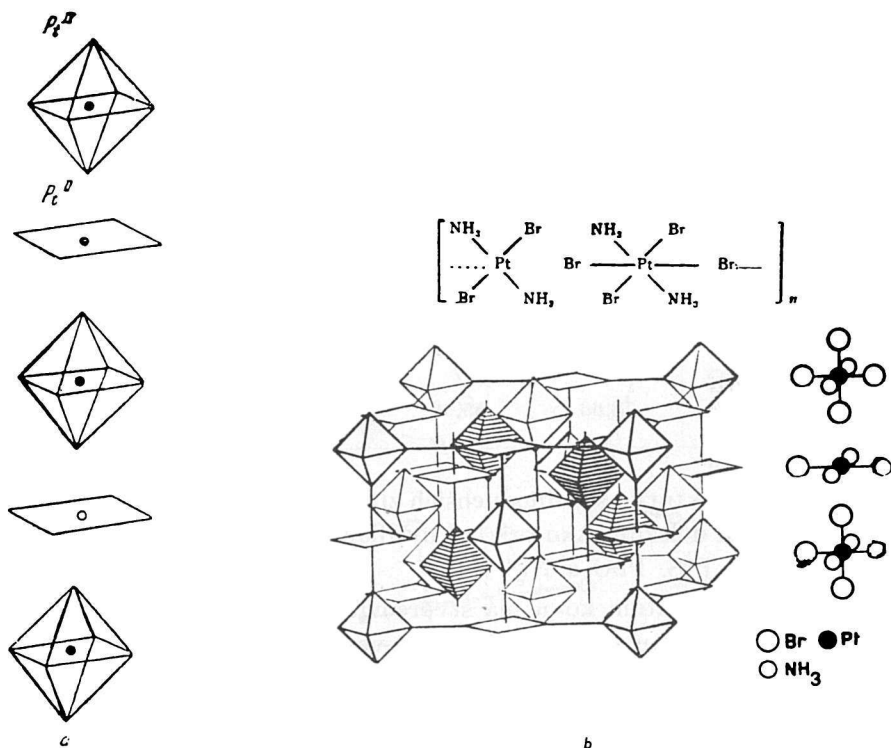
Správne určenie koordinačného čísla atómov v chemických zlúčeninách rýdzo chemickými metódami nie je vždy možné. V chémii sú známe prípady hrubých omylov takéhoto druhu, ktoré mali za následok úplne nesprávne predstavy o stereochemii radu chemických prvkov, napríklad kremíka a bóru. Nesprávne určenie koordinačného čísla vždy vedie k nesprávnym štruktúrnym vzorcom. Stereochemia kremíka a bóru až po dôkladnom prehodnotení na základe nových kryštalochemických údajov dostala sa napokon na správnu cestu.

* Prednáška bola na žiadosť autora preložená do slovenčiny. Preložil *M. Zikmund*.

Takéto prípady sa niekedy vyskytujú aj v koordinačných zlúčeninách, najmä v prípade zlúčenín s nestálymi komplexmi. Vztahuje sa to napríklad na komplexné zlúčeniny niklu. Tento prípad je komplikovaný tým, že v zlúčeninách typu NiA_4X_2 a NiA_2X_2 za pomoci chemických metód v dôsledku disociácie komplexov vo vodných roztokoch ťažko možno riešiť otázku, či atómy X vchádzajú do vnútornej alebo do vonkajšej koordinačnej sféry komplexu.

V tridsiatych rokoch L. Pauling vyslovil ideu o tetraedrickej štruktúre komplexov v paramagnetických komplexných zlúčeninách nikelnatých [39], ktorú prijali všetci chemici.

Kryštalochemické práce M. A. Poraj-Košica [44] ukázali nesprávnosť tejto predstavy, prinajmenšom pri necyklických komplexoch. V koordinačných zlúčeninách takéhoto typu má nikel koordinačné číslo 6 a jeho koordinačný mnohosten je oktaéder. Oveľa zriedkavejšie má nikel koordinačné číslo 5. Tetraedrickú štruktúru komplexov nikelnatých možno dnes považovať



Obr. 1. Kryštalová štruktúra $\text{PtBr}_3(\text{NH}_3)_2$.

a — predpokladaná (Bokij 1944), b — experimentálne určená (Brosset 1948).

za dokázanú [47] pravdepodobne len v difosfindihalogenidoch typu $\text{Ni}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2\text{Cl}_2$.

Určenie koordinačných čísel a koordinačných mnohostenov môže dať odpoveď na otázku o mocenstve centrálného atómu. Napríklad komplexné zlúčeniny, v ktorých možno predpokladať existenciu trojmocnej platiny, vždy majú 5 ligandov. V skutočnosti takéto zlúčeniny sú podvojnými komplexnými soľami obsahujúcimi štvorcové komplexy dvojmocnej platiny a oktaedrické komplexy štvormocnej platiny [24].

Vyplynulo to ako z chemických výskumov [29], tak aj z kryštalochemických úvah [5] (obr. 1a), ktoré sa napokon potvrdili röntgenovou štruktúrnou analýzou [24] (obr. 1b).

3. Kryštalochémia umožnila rozšíriť ideu o koordinačnom čísle na oblasť jednoduchých zlúčenín (zlúčeniny prvého rádu podľa Wernera). Napríklad v štruktúre kuchynskej soli majú ióny Na^+ a Cl^- koordinačné číslo 6. Rozdielne koordinačné čísla v binárnych zlúčeninách umožnili pochopiť „anomálie“ vo fyzikálnych vlastnostiach v radoch chemických analógov (tab. 1).

Tabuľka 1

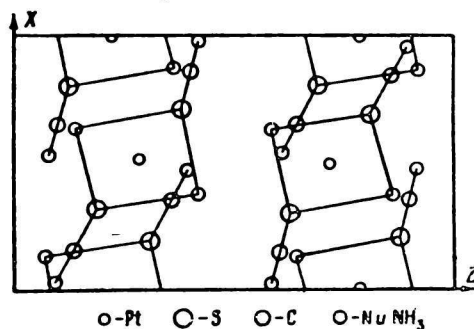
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
A—X, kX	2,57	2,81	3,14	3,27	3,57
koeficient stlačiteľnosti $\alpha \cdot 10^{-6}$	3,50	4,28	5,05	7,40	5,90
% vyplnenia priestoru medzi iónmi	78,66	65,66	56,01	50,16	68,44

Poznanie štruktúry najjednoduchších zlúčenín je pre chémiu koordinačných zlúčenín veľmi dôležité. Ako príklad uvedieme štruktúry troch najjednoduchších zlúčenín: PtS, PbO a NiS.

V prvej z nich atóm kovu má štvorcovú koordináciu [1], v druhej tetragónalno-pyramidálnu s atómom kovu vo vrchole pyramídy [36], kým v tretej sa koordinačný polyéder ponáša na predchádzajúci, avšak atóm kovu je umiestený takmer na základni tetragonálnej pyramídy [35]. Koordinačné čísla v jednotlivých uvedených prípadoch sú 4, 4 a 5.

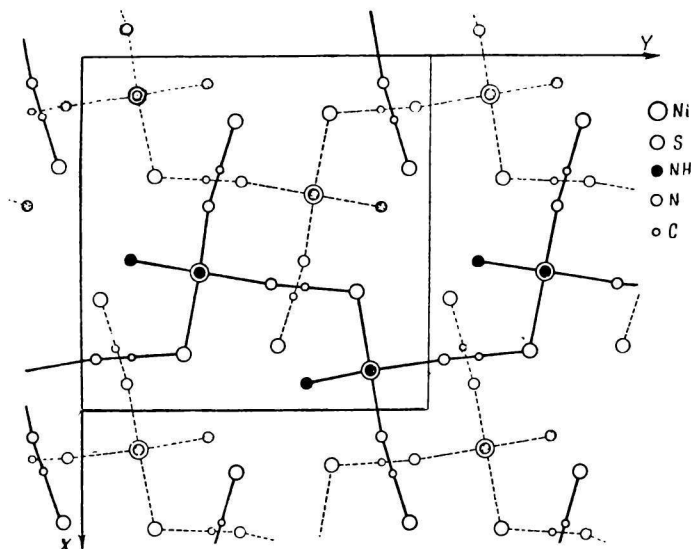
Štruktúry koordinačných zlúčenín dvojmocnej platiny sa vždy vyznačujú štvorcovou koordináciou [4] (obr. 2).

Ako príklad komplexnej zlúčeniny olova s pyramidálnou koordináciou možno uviesť dietylditiokarbamat olovnatý $\text{Pb}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\}_2$, ktorého kryštalová štruktúra bola určená G. S. Ždanovom a spol. [32]. Atóm olova je viazaný so štyrmi atómami síry vo vzdialenostiach 2,7—2,8 Å.



Obr. 2. Kryštalová štruktúra *trans*- $\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.

Pyramidálnu koordináciu niklu zistil M. A. Poraj-Košic [44] v štruktúre $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$. Atóm niklu je so všetkými piatimi ligandmi viazaný cez atómy dusíka s priemernou vzdialenosťou Ni—N rádovo 2,05 Å, čo takmer súhlasí so súčtom kovalentných polomerov (1,39 + 0,70). Atóm niklu formálne dobudíva svoj koordinačný mnohosten na oktaéder pričlenením rodanidovej skupiny zo susedného komplexu. Táto vzdialenosť Ni—S = 2,52 Å prevyšuje však súčet kovalentných polomerov (1,39 + 1,04) (obr. 3).



Obr. 3. Kryštalová štruktúra $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$.

Mocenstvo kovových atómov možno správne určiť zo štruktúr ich najjednoduchších zlúčenín.

Napríklad zo štruktúry TlSe [33] ľahko vidieť, že jeden typ atómov tália má koordinačné číslo 8, uskutočňujúce sa v podobe Thomsonovej kocky, kým koordinačný mnohosten druhého typu atómov tália je tetraéder. Prvý typ charakterizuje jednomocné tálium, kým druhý typ trojmocné tálium.

Štruktúry GaSe a InS sú veľmi podobné. Obidve možno skúmať ako molekuly [45]. V štruktúre sa prejavuje väzba M—M. Rozdelenie mocností medzi atómami, vychádzajúc zo štruktúrnych údajov, je takéto: S=In—In=S, t. j. atómy kovov v týchto štruktúrach sú trojmocné.

4. Najdôležitejším výsledkom stereochemie bolo objavenie a štúdium rozličných prípadov izomérie. Kryštalochémia vniesla svoj prínos aj do tohto odvetvia koordinačnej chémie. Vo väčšine prípadov priame určenie kryštálových štruktúr rozličných izomérov potvrdilo správnosť záverov vykonaných klasickými chemickými metódami.

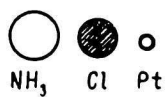
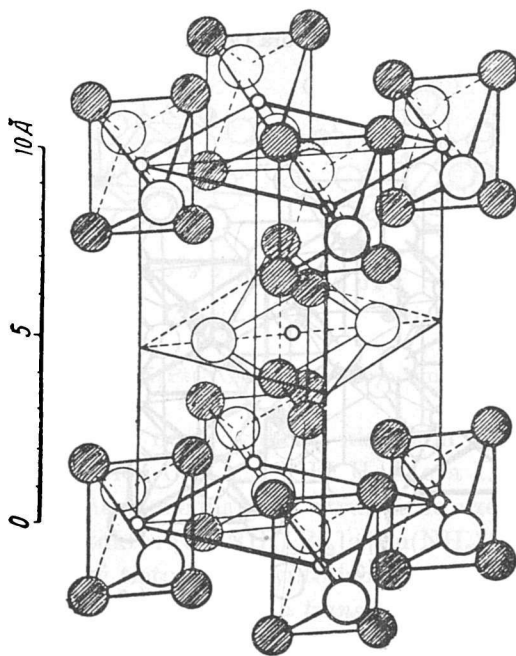
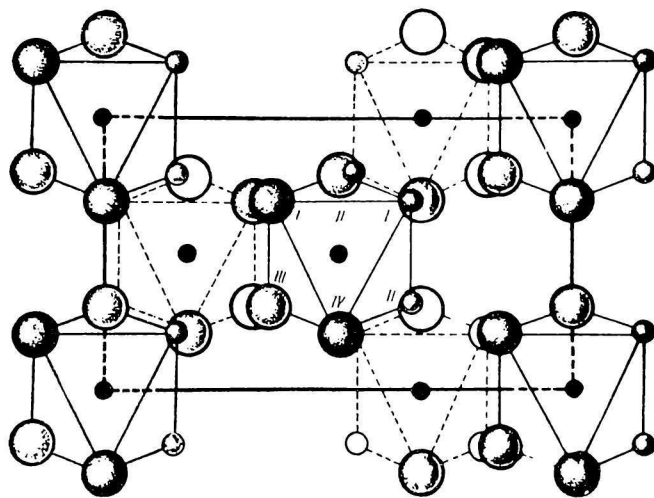
Ako príklad uvedme štruktúry *cis*-izomérov a *trans*-izomérov $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ [2, 7] alebo $\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ [3, 4] (obr. 4, ž).

V poslednom prípade sa potvrdila aj skutočnosť, že rodanidová skupina sa na atóm platiny viaže cez atóm síry. V rade prípadov, keď sa rýdzo chemickými metódami nepodarilo jednoznačne určiť, ktorý izomér bol syntetizovaný, priame určenie kryštálovej štruktúry umožnilo v konkrétnych prípadoch vyriešiť túto otázku jednoznačne.

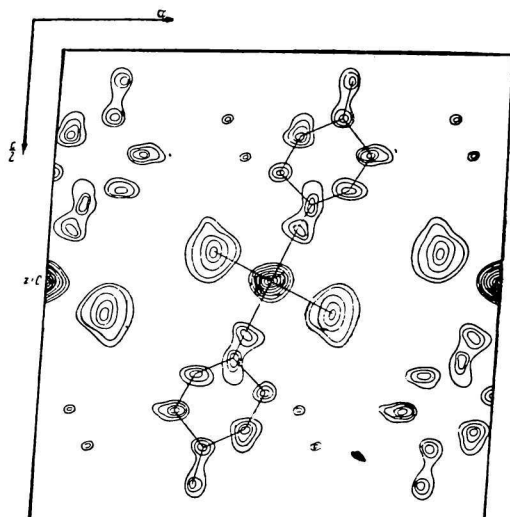
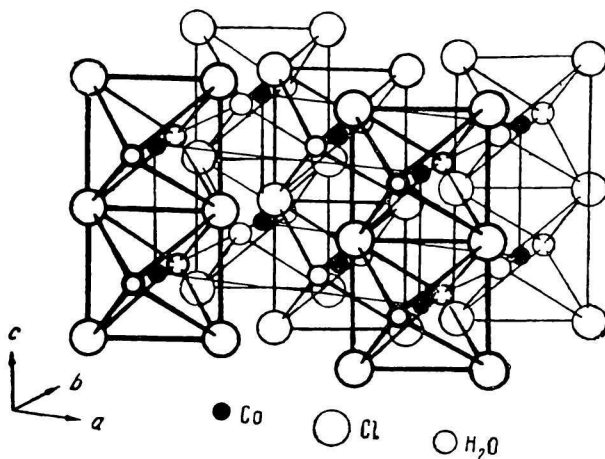
Ako príklad možno uviesť štruktúry $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ [28, 48], ďalej $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_4(\text{OH})(\text{NO})]$ [38] a $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ [8]. Je pozoruhodné, že vo všetkých týchto prípadoch ide o *trans*-izoméry.

Otázka o α -izomérii a β -izomérii diamo-dihalogenidov kobaltnatých, kde bolo tak veľa sporov o ich stereochemii, rozhodla sa dnes takto: β -forma (modrá) má molekulovú štruktúru, pričom atóm kobaltu má tetraedrickú koordináciu; α -forma (fialová) má reťazcovú štruktúru, pričom atóm kobaltu má oktaedrickú koordináciu. Takéto oktaédre sú mostíkmi z atómov chlóru navzájom pospájané do nekonečných reťazcov. Dva voľné rohy oktaédra sú obsadené molekulami NH_3 alebo H_2O [9].

Ďalším príkladom je štruktúra $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [9] (obr. 5) a $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46] (obr. 6). Štruktúru α -formy dibromo-dipyridínového komplexu kobaltu (reťazce) určil J. D. Dunitz [26]. Štruktúry oboch foriem tých istých zlúčenín určil M. A. Poraj-Košic a spol. [43]. Na príklade α -izomérie a β -izomérie koordinačných zlúčenín kobaltu vidieť, že sa tu otriasajú také základné pojmy chémie ako izoméria, polymorfia a polyméria. Tvorbu reťazcovitých štruktúr fialových foriem možno už považovať za proces polymerizácie monomérov — molekulových zlúčenín (modrých foriem).

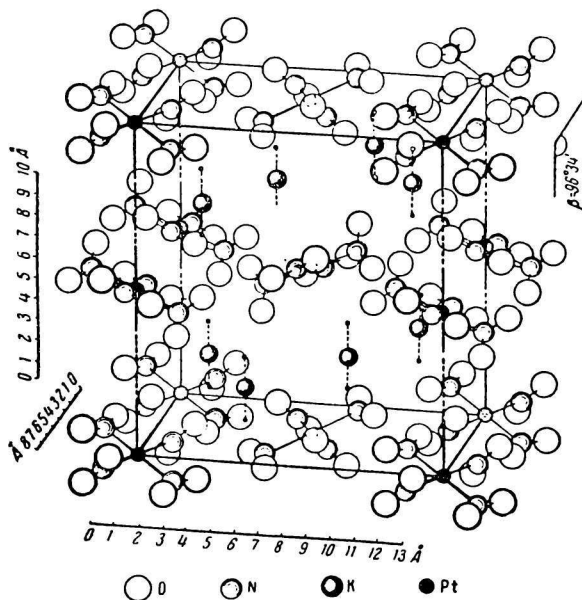


Obr. 4. Kryštalová štruktúra $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$.
a — *cis*-izomér, *b* — *trans*-izomér.

Obr. 5. Kryštalová štruktúra $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.Obr. 6. Kryštalová štruktúra $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Kryštalochémia v princípe umožňuje riešiť otázku o všetkých známych prípadoch izomérie. Okrem toho umožňuje formulovať otázku o úplne nových (oveľa jemnejších) typoch izomérie, súvisiacich s rozdielmi vo vzájomnom usporiadaní mnohoatómových ligandov [11].

Napríklad 4 nitroskupiny sa môžu okolo centrálného atómu usporiadať do štvorca rozličnými spôsobmi, konkrétne tetranormálnym a *trans*-dvojnornálnym. Tento typ izomérie nebol doteraz zistený, avšak sú už známe obidva varianty tohto usporiadania v rozdielnych zlúčeninách: *trans*-dvojnornálny v $K_2Pt(NO_2)_4$ a $K_2Pd(NO_2)_4$ [40] (obr. 7a), tetranornálny v $KCo(NO_2)_4(NH_3)_2$ [12, 13, 14] (obr. 7b).

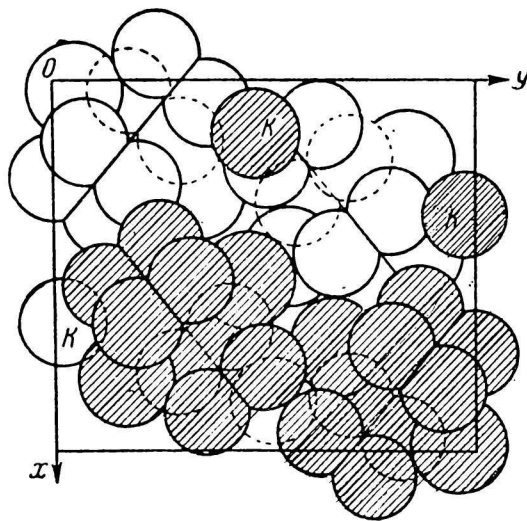


Obr. 7a. Kryštalová štruktúra $K_2Pt(NO_2)_4$; *trans*-dvojnornálne usporiadanie nitroskupín.

Nový prípad izomérie, nepredvídaný klasickou stereochemiou, zhodný s α -izomériou a β -izomériou Co^{II} , zistili F. Hanic a I. Čakajdová [30] na koordinačných zlúčeninách meďnatých. Štruktúrne vzorce týchto dvoch izomérov možno napísať takto: $[Cu(NH_3)_2Br_2]_a[Cu(NH_3)_2]_bBr_2$. Je pozoruhodné, že J. Gažo [30a], ktorý tieto látky syntetizoval, pri ich príprave postupoval podľa postupu pre izoláciu *cis*-foriem a *trans*-foriem.

5. Okrem štúdia rozličných prípadov izomérie kryštalochémie umožňuje riešiť aj mnohé iné otázky štruktúrnej chémie, ako je rozlíšenie molekulových zlúčenín od nemolekulových, komplexných zlúčenín od podvojných solí, ďalej riešenie otázky o povahe a typoch polymerizácie atď. Napríklad pri kryštalochémických výskumoch sa súčasne s úplným určením štruktúry rieši často otázka, akým atómom sa viaže zložený ligand k centrálnemu atómu. Už sme spomenuli štruktúry koordinačných zlúčenín platiny, obsahujúcich rodanidovú

skupinu. Táto skupina v úplnom súhlase so stereochemickými údajmi sa skutočne viaže na platínu cez atóm síry [4], kým na atóm kobaltu cez atóm dusíka [31]. Analógmi platiny z tohto hľadiska sú Pd, Cd a Pb, naproti tomu analógmi kobaltu sú Cr, Fe, Ni a Cu. Priameho dôkazu o jestvovaní takejto izomérie doteraz niet. Bolo by však predčasným vyvracať ideu o možnosti jej jestvovania.

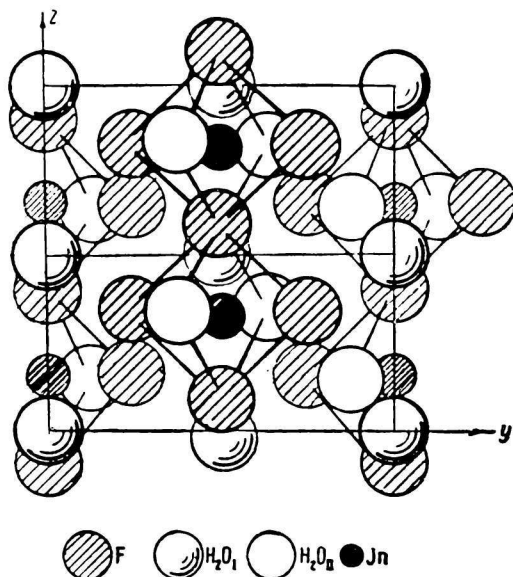


Obr. 7b. Kryštálová štruktúra $\text{KCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$; tetranormálne usporiadanie nitroskupín.

Kryštalochemické výskumy sú v niektorých prípadoch v príkrom rozpore so stereochemickými výskumami, a to aj pri správnom určení koordinačného čísla centrálného atómu. Napríklad zlúčenina $\text{K}_2\text{RuCl}_5\text{OH}$ sa považovala za analóg chloroplatičitanu draselného. Štrukturálne výskumy vykonané austrálskymi bádatelmi [34] ukázali, že ide o dvojjadrový monohydrát. Mostíkom sú atómy kyslíka. Správny štruktúrny vzorec pre túto zlúčeninu treba písať takto: $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Röntgenová štruktúrna analýza rozriešila otázku o povahe zlúčenín $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10]. Zistilo sa, že v tejto zlúčenine tak isto nie sú izolované komplexy, takže ju v súhlase s predchádzajúcou definíciou nemožno považovať za komplexnú zlúčeninu. V jej štruktúre sú reťazce oktaédrov spojené dvoma protilahlými vrcholmi obsadenými atómami fluóru. V prípade reťazcov v diamoderivátoch kobaltu sú susedné oktaédre v reťazci spojené nie vrcholmi, ale hranami. Tretia molekula vody spája takéto reťazce do trojrozmerného kryštálu (obr. 8).

6. Kryštalochémia umožnila rozšíriť ideu o koordinačnom čísle na ióny vonkajšej sféry. Napríklad koordinačné číslo iónu K^+ v štruktúrach chloroplatičitanu, prípadne chloroplatnatanu draselného je 12, resp. 8. Analogické koordinačné čísla iónov vonkajšej sféry voči ligandom vo vnútorných sférach sú v štruktúrach nasýtených a zmiešaných amoderivátov $Co[(NH_3)_6]Cl_2$ a $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$, kde koordinačné číslo chloridových iónov je 12. V štruktúre $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ majú chloridové ióny koordinačné číslo 8.



Obr. 8. Kryštalová štruktúra $InF_3 \cdot 3 H_2O$.

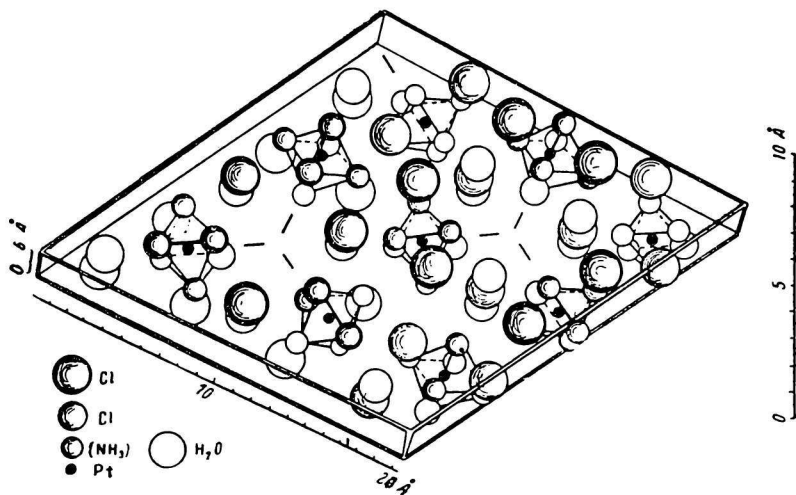
Rozdielne koordinačné čísla pri rovnakom obklopení sú podľa názoru N. V. Belova dôsledkom rôznych pomerov počtu atómov (iónov) vo vonkajšej sfére k počtu ligandov vo vnútornej sfére, a to v prípade prvej skupiny štruktúr 1 3, v prípade druhej skupiny štruktúr 1 2. Koordinačné čísla závisia však aj od geometrickej konfigurácie komplexu. Napríklad v prípade Čugajevovho pentamoderivátu $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ [16] tri vonkajšie chloridové ióny v dôsledku pomeru 1 2 mali by mať koordinačné číslo 8. V skutočnosti však jeden z nich má koordinačné číslo 6 a dva 9. Číslo 8 dostaneme iba ako priemer: $(9 + 9 + 6) : 3 = 8$ (obr. 9).

Koordinačné čísla 9 a 6 sa objasňujú oktaedrickou stavbou komplexu a hexagonálnou súmernosťou kryštálov Čugajevovho pentamoderivátu.

Pre veľmi veľký počet štruktúr koordinačných zlúčenín sú oprávnené princípy najväčšieho stesnania gúl, ktoré sa tak plodne využívajú v iných odvet-

viach kryštalochémie. Tu sa obvykle vyskytujú zmiešané najstesnanejšie zoskupenia aniónov a neutrálnych skupín, napr. Cl^- a NH_3 alebo aniónov Cl^- a katiónov K^+ (napr. v chloroplaticitane draselnom).

Najstesnanejšie zoskupenie charakterizuje napríklad obidva izoméry $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$, ktorých štruktúry sme už uviedli. Tendencia mať najstesnanejšie usporiadanie objasňuje príčinu, pre ktorú niektoré komplexné zlúčeniny



Obr. 9. Kryštalová štruktúra $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

kryštalujú s jednou molekulou vody. Túto skutočnosť chemici syntetici nikdy nebrali do úvahy. Patria sem predovšetkým zlúčeniny, kde vo vonkajšej sfére je po jednom ióne, napr. $\text{K}[\text{PtCl}_5\text{NH}_3]\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [17].

Štruktúry oboch týchto látok patria k deformovanému štruktúrnemu typu chloroplaticitanu draselného. Molekula vody je uložená na mieste jedného z atómov draslíka, pričom má približné súradnice $1/4 \ 1/4 \ 1/4$. Bez tejto molekuly vody by v štruktúre ostali voľné veľké dutiny, v dôsledku čoho by zlúčenina bola nestála.

Úloha kryštalovej vody sa však neobmedzuje len na tento prípad. V Čugajevovom pentamoderiváte molekula vody spája navzájom tri komplexy: jeden z dvoch skupín NH_3 a dva z atómov chlóru vo vnútornej sfére.

Rozmery dutín, ktoré ostávajú medzi komplexnými iónmi, vplývajú na chemické vlastnosti látky. Napríklad v štruktúre $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ komplexné ióny samy tvoria najstesnanejšie usporiadanie. „Tetraedrické“ a „oktaedrické“ dutiny v takomto stesnaní majú rozdielne rozmery, odhliadnuc od toho, že každá z týchto dutín je tvorená dvanástimi atómami kyslíka a tromi nitroskupinami. Každá z dvoch tetraedrických dutín je väčšia než oktaedrická dutina.

V dôsledku toho je možné syntetizovať zmiešané soli spomenutého typu, avšak nie $\text{NH}_4\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. V tomto prípade by totiž väčší ión NH_4^+ musel byť v menšej dutine, naproti tomu menšie ióny Na^+ vo väčšej dutine. Takáto štruktúra by nemohla byť stála [18].

7. Kryštalochémia vniesla kvantitatívny prvok do všetkých kvalitatívnych konštrukcií koordinačnej chémie. Týmto kvantitatívnym prvkom sú medziatómové vzdialenosti.

Dnes vieme, že koordinačné mnohosteny okolo centrálného atómu sú obvykle pravidelné, t. j. všetky vzdialenosti centrálny ión—X sú rovnaké, ak aj všetky ligandy sú rovnaké. Z toho vyplýva, že v koordinačných zlúčeninách niet rozdielu medzi hlavným a vedľajším mocenstvom. Povaha chemickej väzby v komplexe je v tomto prípade rovnaká. (Odchýlky od tejto zákonitosti spomenieme neskoršie.)

Avšak z kryštalochemických údajov vieme spoľahlivo aj to, že vzdialenosť centrálného atómu od liganda veľmi závisí od povahy ligandov. V komplexe s rozličnými ligandmi sú aj medziatómové vzdialenosti rôzne. Napríklad vzdialenosť $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{—N}$ je rádovo 2,0—2,2 Å, zatiaľ čo vzdialenosť $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{—Cl}$ je 2,30—2,35 Å.

Preto *trans*-tetrachloro-diamokomplexy nie sú presne oktaedrické, ale majú tvar sploštených (tupých) tetragonálnych bipyramíd. Naproti tomu *trans*-dichloro-tetramo-komplexy majú tvar predĺžených (ostrých) tetragonálnych bipyramíd. Vo všeobecnosti majú koordinačné mnohosteny v komplexných zlúčeninách nepravidelné tvary. Často ich možno považovať za prechodné. Napríklad koordinačný mnohosten Cr^{II} nie je štvorec ani oktaéder, ale veľmi predĺžená tetragonálna bipyramída [37].

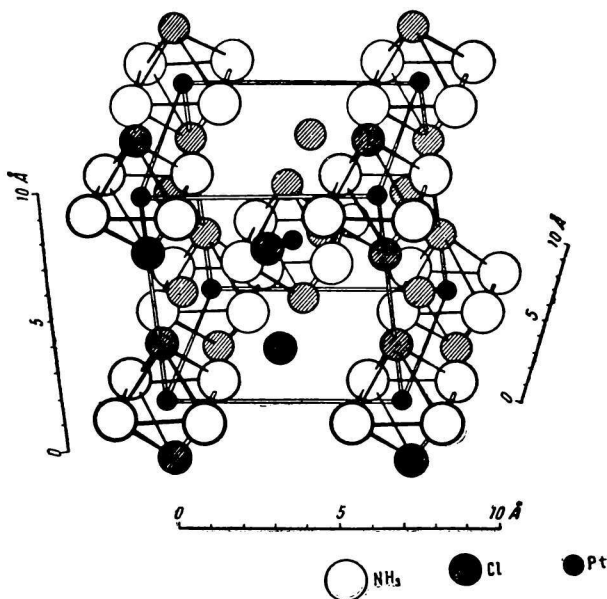
Z medziatómových vzdialeností možno usudzovať na povahu chemickej väzby. Medziatómové vzdialenosti centrálny atóm—ligand obvykle takmer súhlasia so súčtom kovalentných polomerov, t. j. väzba je tu blízka kovalentnej. Ako príklad možno uviesť vzdialenosť $\text{Co—Cl} = 2,26$ Å v štruktúre $\text{Cs}_2[\text{CoCl}_4]$ [41]. Pre ióny vo vonkajšej koordinačnej sfére sú charakteristické iónové väzby. Takéto porovnanie urobil autor tohto referátu [19]. Čím kratšia je medziatómová vzdialenosť, tým pevnejšia je väzba.

Spomínané štruktúry koordinačných zlúčenín ruténia [8] sa vyznačujú veľmi malou vzdialenosťou Ru—NO . Vzdialenosť Ru—N je 2,07 Å, zatiaľ čo analogická vzdialenosť pre koordinátu Ru—NH_3 je 2,23, kým v štruktúre $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ sú všetky vzdialenosti Co—N takmer rovnaké [28].

Toto zmenšenie vzdialenosti v soli ruténia objasňuje zvýšenú pevnosť tejto väzby, tak dobre známu chemikom syntetikom.

Vzdialenosť medzi atómami rozličných komplexov pri ich vzájomnom „styku“ sa obvykle rovná súčtu iónových polomerov alebo im veľmi blízkych van der Waalsových polomerov [19].

Avšak aj tu sa vyskytujú výnimky. Napríklad r. 1949 autor spolu s N. A. Poraj-Košicom zistili silné zmenšenie medziatómových vzdialeností Cl . . . Cl z rozličných komplexov *trans*-[PtCl₂(NH₃)₄Cl₂] [20]. Podľa spresnených údajov M. A. Poraj-Košica a J. M. Romanovovej je táto vzdialenosť 3,30 Å [42], t. j. oveľa menšia než súčet iónových a van der Waalsových polomerov (3,6—3,7 Å) (obr. 10). Obdobné skrátenie vzdialeností sa vyskytuje v celom rade zlúčenín v smere, ktorý leží na spojnici kovalentnej väzby M—X.

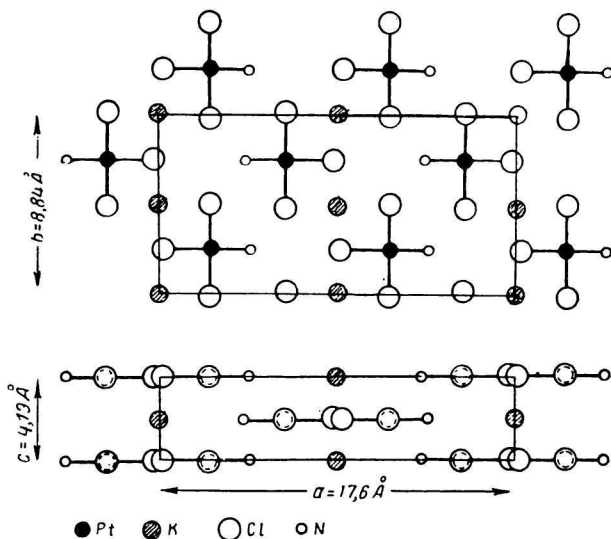


Obr. 10. Kryštálová štruktúra *trans*-[PtCl₂(NH₃)₄]Cl₂.

M. A. Poraj-Košic ma upozornil na analogickú zmenu vzdialeností medzi atómami chlóru vo vnútornej sfére a kationmi vonkajšej sféry v už spomenutej štruktúre Cs₂[CoCl₄]. Tetraedrický komplex je v nej obklopený jedenástimi iónmi cézia. Štyri z nich sú na spojnici Co—Cl so vzdialenosťou Cs—Cl = 3,49 Å; päť z nich je naproti stredom hrán tetraédra, pričom majú medziatómovú vzdialenosť Cs—Cl = 3,67 Å; napokon dva sú naproti stredom plôch so vzdialenosťou Cs—Cl = 3,94 Å. Zväčšenie vzdialeností Cs—Cl v uvedenom prípade je pravdepodobne analogické zmene medziatómových vzdialeností v závislosti od koordinačných čísel.

Problém štúdia *trans*-efektu v kryštáloch tak isto súvisí s presným meraním medziatómových vzdialeností v komplexoch. Pri práci s týmto zameraním sme r. 1951 zistili takýto efekt v zlúčenine KPtCl₃NH₃ [21]. Vzdialenosť

Pt—Cl na koordináte Cl—Pt—Cl (2,35 Å) je skutočne väčšia než odpovedajúca vzdialenosť na koordináte Cl—Pt—NH₃ (2,32 Å) (obr. 11).

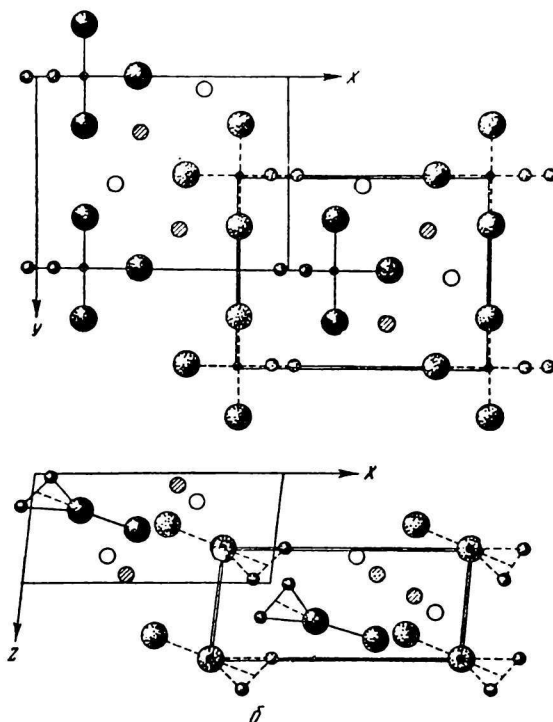


Obr. 11. Kryštalová štruktúra K[PtCl₃(NH₃)₃].

Takýmito stanoveniami v komplexných zlúčeninách platičitých, obsahujúcich nitroskupinu, sme sa zapodievali niekoľko rokov. Tieto práce síce nevyriešili spomenutý problém, avšak viedli k objavu, že tie isté ligandy na rozličných centrálnych atómoch, prípadne aj na tom istom centrálnom atóme, avšak s rozdielnymi mocenstvami veľmi sa líšia *trans*-aktivitou. Napríklad G. B. Bokij a S. S. Bacanov [22] dokázali optickou metódou, že nitroskupina v komplexných zlúčeninách platičitých je oveľa menej *trans*-aktívna než chlór, zatiaľ čo tá istá nitroskupina v koordinačných zlúčeninách platnatých má väčšiu *trans*-aktivitu než chlór. Toto zistenie sa preverovalo a uznal ho vo svojich prácach aj autor idey o *trans*-efekte I. I. Čerňajev [49, 50].

Pri vyhľadávaní liganda, ktorý by mal väčšiu *trans*-aktivitu než skupina NO₂, začali sme pracovať s etylénovými komplexnými zlúčeninami platnatými. Pritom sme zistili veľký rozdiel vo vzdialenostiach Pt^{II}—Br na koordináte Br—Pt—Br a Br—Pt—C₂H₄ (2,42 Å, resp. 2,50 Å). Súčasne sa spozorovalo, že čiara vedúca väzbou platiny s etylénom neprechádza atómami Pt—C, ale obidva atómy uhlíka sú usporiadané súmerne voči atómom platiny [23] (obr. 12). Je to úplne nový typ chemickej väzby, analogický predtým objavenému typu väzieb vo ferocénoch, ktoré sa dnes intenzívne skúmajú v rôznych štátoch [25, 27]. Avšak objasnenie týchto prác už nezapadá do rámca môjho referátu.

Vo svojom referáte som prirodzene nevyčerpal ani zvolenú užšiu tému, hoci som sa dotkol radu otázok súvisiacich s využitím kryštalochemických údajov na riešenie problémov chémie komplexných zlúčenín.



Obr. 12. Kryštalová štruktúra $K[PtCl_3C_2H_4] \cdot H_2O$.

Domnievam sa, že úloha kryštalochemie v súčasnej koordinačnej chémii sa bude z roka na rok zväčšovať. Nemožno pochybovať, že kolektívnym úsilím vedcov z rôznych štátov, pracujúcich s týmto zameraním, už v najbližších rokoch sa získajú oveľa väčšie a pozoruhodnejšie objavy v tejto oblasti.

LITERATÚRA

1. Bannister F. A., Hey M. A., *Miner. Mag.* 23, 188—206 (1932); *Am. Miner.* 17, 455 (1932). — 2. Belov N. V., Bokij G. B., Popova L. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1947, 249—258. — 3. Blejdelis J. J., *Kristallografiya* 2, 278—280 (1957). — 4. Blejdelis J. J., Bokij G. B., *Izv. Akad. nauk Latvijskoj SSR* 1957, No. 3, 116. — 5. Bokij G. B., *Izv. sektora platiny* 21, 197—198 (1948). — 6. Bokij G. B., *Vestnik Mosk. univ.* 1957, No. 2, 163—175. — 7. Bokij G. B., Kukina G. A., Poraj-Košic M. A., *Izv. sektora platiny* 29, 5—18 (1955). — 8. Bokij G. B., Parpiev M. A., *Kristallografiya* 2, 691—693 (1957). — 9. Bokij G. B., Malinovskij T. I., Ablov A. V., *Kristallografiya* 1, 49—52 (1956). — 10. Bokij G. B., Chodaševa T. S., *Kristallografiya* 2, 197—204 (1956).

11. Bokij G. B., *Izv. sektora platiny* 23, 90—93 (1949). — 12. Bokij G. B., Gilinskaja E. A., *Doklady Akad. nauk SSSR* 88, 975—978 (1953). — 13. Bokij G. B., Gilinskaja E. A., *Doklady Akad. nauk SSSR* 88, 461—464 (1953). — 14. Bokij G. B., Gilinskaja E. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1953, 238—241. — 15. Bokij G. B., Poraj-Košic M. A., Tiščenko G. N., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1951, 481—486. — 16. Bokij G. B., Popova L. A., *Izv. sektora platiny* 25, 156—175 (1950). — 17. Bokij G. B., *Izv. Akad. nauk SSSR, serija fiz.* 15, 170—175 (1951). — 18. Bokij G. B., Popova L. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1945, 89—93. — 19. Bokij G. B., *Trudy Inst. kristallografii Akad. nauk SSSR* 10, 84—98 (1954). — 20. Bokij G. B., Poraj-Košic M. A., *Doklady Akad. nauk SSSR* 54, 337—339 (1949).

21. Bokij G. B., Vajnštejn B. K., Babareko A. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1951, 667—673. — 22. Bokij G. B., Bacanov S. S., *Doklady Akad. nauk SSSR* 45, 1205—1206 (1954). — 23. Bokij G. B., Kukina G. A., *Kristallografija* 2, 400—407 (1957); *Acta Cryst.* 10, 786—787 (1957). — 24. Brosset C., *Ark. Kemi, Miner. Geol.* 25A, 19 (1948). — 25. Chatt J., Duncanson A., *J. Chem. Soc.* 1953, 2939. — 26. Dunitz J. D., *Acta Cryst.* 10, 307 (1957). — 27. Ďatkina M. J., *Ž. neorg. chim.* 3, 2039—2044 (1958). — 28. Gilinskaja E. A., *Vestnik Mosk. univ.* 1953, No. 5, 133—137. — 29. Grinberg A. A., Filippov F. M., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 1951, 1245. — 30. Hanic F., Čakajdová I. A., *Acta Cryst.* 11, 610 (1958). — 30a. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* 13, 3—15 (1959).

31. Ždanov G. S., Zvonkova Z. V., *Uspechi chim.* 22, 3—35 (1953). — 32. Ždanov G. S., Zvonkova Z. V., Ranev N. V., *Kristallografija* 1, 514—519 (1956). — 33. Ketelaar A. A., Hart W. H., Moerel M., Podler D., *Z. Krist.* A 101, 396 (1939). — 34. Mathieson A., Mellor D. P., Stephenson N. S., *Acta Cryst.* 5, 185 (1952). — 35. Moesvedl A. L. T., *Z. Krist.* 80, 91 (1931). — 36. Moore W. J., Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1209 (1940). — 37. Orgel L. E., Dunitz J. D., *Nature* 179, 462 (1957). — 38. Parpijev N. A., Bokij G. B., *Ž. neorg. chim.* 2, 1972—1974 (1957). — 39. Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1367 (1931); 54, 994 (1932). — 40. Poraj-Košic M. A., *Rentgenografičeskoje issledovanije struktury tetra-nitropalladita kalija*, Moskva 1948.

41. Poraj-Košic M. A., *Kristallografija* 1, 291 (1956). — 42. Poraj-Košic M. A., Romanova J. M., *Izv. sektora platiny* 28, 282—286 (1954). — 43. Poraj-Košic M. A., Tiščenko G. N., *Vsesojuznoje soveščanije po chemii kompleksnyh sojedinenij. Tezisy dokladov*, Leningrad 1956, 98. — 44. Poraj-Košic M. A., *Trudy Inst. krist.* 10, 117—135 (1954). — 45. Schubert K., Dörre E., Kluge M., *Z. Metallkunde* 46, 216—224 (1955). — 46. Vajnštejn B. K., *Doklady Akad. nauk SSSR* 68, 301—304 (1949). — 47. Venanzi L. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8, 137 (1958). — 48. Wells A., *Z. Krist.* 95, 74 (1936). — 49. Čerňajev I. I., *Ž. neorg. chim.* 2, 475—491 (1957). — 50. Čerňajev I. I., Muravejskaja G. S., *Ž. neorg. chim.* 2, 536—552 (1957).