

И. И. ЗАСЛАВСКИЙ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ В СТРОЕНИИ АКВОКОМПЛЕКСОВ И, В ЧАСТНОСТИ, КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ* *

Изучение химических процессов, происходящих в жидких и твердых системах, методом волюметрического анализа дало для химии очень многое. Напомню, например, что важный для физической химии закон распределения кислот между двумя основаниями был впервые установлен Аррениусом [1] (1890) на основе чисто волюметрических данных. Также и механизм одной из важнейших в химии реакций — реакции нейтрализации — в значительнейшей мере разъяснен путем тщательного изучения наблюдаемых объемных изменений. Эти объемные изменения достигают в этом случае порой совершенно исключительного для жидких систем размаха, именно, при постоянной температуре сжатие достигает 9%, а расширение доходит до 6.5% от суммарного объема первоначально взятых растворов.

Изучением нейтрализации в крайне разведенных растворах занимался Тамман [2], средние концентрации изучены в классических работах Оствальда [3], а высококонцентрированными растворами занимались мы [4]. Нами же было изучено взаимодействие кислот и оснований не только в точке нейтрализации, а и в ряде смесей иного состава, при образовании основных и кислых солей. Эти работы широко цитировались в международной литературе, и изложение результатов их, в общей сложности, заняло около страницы в таблицах физико-химических величин Ландольта [5].

Тем же методом волюметрии изучили мы происходящие в растворах процессы комплексообразования в более узком понимании этого термина. Нами опубликован [6] обширный опытный материал, где, на основе экспериментальных данных, показано следующее:

1. Если при смешении растворов электролитов соответственных (в понимании Бендера [7]) концентраций наблюдается отсутствие расширения, то это свидетельствует об отсутствии комплексообразования.

2. Расширение при смешении растворов является признаком комплексообразования.

3. По наличию или отсутствию расширения при смешении растворов солей и соответствующих кислот можно судить о наличии или отсутствии в конечном растворе кислых солей.

Последняя работа вскоре после появления в печати вызвала живые отклики со стороны ряда зарубежных ученых [8].

При изучении твердых систем мы широко применяли волюметрическую характеристику в виде константы сжатия C , т. е. путем сравнения

* Доложено третьему Советанию по химии комплексных соединений 16 ноября 1944 г. в Москве.

молекулярного объема соединения с суммой атомных объемов составляющих простых тел. Применение этой характеристики оказалось особенно плодотворным в кристаллохимии и геохимии, но многократно использовалось и неорганиками. Все данные нами в разное время в различных работах значения константы сжатия C собраны в крупнейших химических справочниках [9].

Константа сжатия C , давая нам очень многое для понимания и характеристики вещества, обладает, однако, тем существенным недостатком, что она несколько неопределенна.

Наличие у большинства элементов нескольких аллотропических видоизменений затрудняет выбор той модификации, атомный объем которой следует принимать за исходный при последующих расчетах. Дальнейшая неопределенность константы сжатия обусловлена трудностью соблюдения условия о сравнимых состояниях. Ведь чаще всего в нашем распоряжении имеются данные о молекулярном объеме при обычной температуре, а атомные объемы некоторых простых тел при этой температуре определить невозможно.

В связи с этим с 1940 г. мы стали применять новый вариант волюметрического изучения твердых и жидких систем. Для этой цели мы вводим уже, вообще говоря, давно известное и широко применяемое для других целей представление об атомной концентрации тел, т. е. о числе атомов, приходящихся на единицу объема. Это величина вполне реальная, вполне однозначно и точно определяемая, в основе вычисления которой лежит единственно закон Авогадро. Мы до сих пор не знаем работ других авторов, посвященных систематическому изучению этой величины и сопоставлению ее с другими физико-химическими свойствами.

Во всем последующем изложении величина атомной концентрации A характеризует абсолютное количество атомов в одном литре вещества (твердого или жидкого) и выражается через число Авогадро ($N = 6.03 \cdot 10^{23}$). Для реально существующих твердых тел величина A колеблется в широких пределах от 14 до 316. Вне этих пределов твердое вещество в земных условиях, повидимому, не существует.

Теория показывает, что при механическом смешении двух твердых или жидких тел атомная концентрация смеси должна стать линейной функцией от состава, если последний выражен в объемных процентах. Это положение прекрасно подтверждается опытными данными на примере жидких и твердых растворов, где трудно ожидать химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. В качестве примера приведем системы: $C_6H_6 - C_6H_5Br$ (жидк.); $C_6H_6 - CCl_4$ (жидк.); $CH_3COOCH_3 - HCOOC_2H_5$ (жидк.); $CHCl_3 - CCl_4$ (жидк.); $Ag - Au$ (тв.); $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4$ (тв.) и многие другие.

Проявление химизма сопровождается, наоборот, более или менее резким отклонением от аддитивности атомных концентраций. Для систем, дающих смеси во всех отношениях, подобные соотношения иллюстрируются нами на системах: $CH_3OH - H_2O$; $C_2H_5OH - H_2O$; $NH_3 - H_2O$; $N_2H_4 - H_2O$; $HNO_3 - H_2O$; $H_2SO_4 - H_2O$; $HClO_4 - H_2O$; $CH_3COOH - H_2O$; $C_5H_{10}NH - C_3H_5CSN$; $FeS - S$ и многих других, где кривые атомных концентраций уже весьма резко отличаются от прямых линий.

На фоне только что сказанного представляет особо значительный интерес изучение явлений гидратации как в жидких (растворы), так равно и в твердых (кристаллогидраты) системах. Реакции соединения с водой и с аммиаком сопровождаются столь значительным повышением атомной концентрации конечного вещества, что в этом отношении оставляют позади себя большинство других случаев комплексообразования. Эта резко уплотняющая роль воды интересна не только с физико-химической

точки зрения, но представляет собой фактор исключительной важности и для геолога и для геохимика.

Можно полагать, что чем резче проявление химизма при взаимодействии двух веществ, тем, в свою очередь, значительнее отклонения наблюдаемых конечных атомных концентраций от их средневычисленных по правилам аддитивности значений. Вот почему особого внимания заслуживает величина ΔA , характеризующая собою величину отклонения действительного значения атомной концентрации A данного раствора от средневычисленного ее значения по правилу смешения ($A_{\text{ср.}}$).

$$\Delta A = A - A_{\text{ср.}}$$

В тех случаях когда величина ΔA становится значительной, характеризуя большую интенсивность химического взаимодействия растворенного вещества с водой, нами замечена еще одна особенность, которую вряд ли можно объяснить случайным совпадением: максимальное значение ΔA отвечает тому составу гидрата, который соответствует простым стехиометрическим соотношениям между растворенным веществом и водой и который, к тому же, нередко совпадает с составом хорошо изученного кристаллогидрата.

Подобное явление нами отмечено, например, в системах $C_2H_5OH - H_2O$ (максимум ΔA отвечает гидрату $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$); $HNO_3 - H_2O$ (гидрат $HNO_3 \cdot 3H_2O$); $H_2SO_4 - H_2O$ (гидрат $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$); $H_2F_2 - H_2O$ (гидрат $H_2F_2 \cdot H_2O$); $H_2O_2 - H_2O$ (гидрат $H_2O_2 \cdot 2H_2O$); $H_3PO_4 - H_2O$ (гидрат $H_3PO_4 \cdot 3H_2O$); $HClO_4 - H_2O$ (гидрат $HClO_4 \cdot 2H_2O$); $H_2SO_4 - SO_3$ (гидрат $2SO_3 \cdot H_2O = H_2S_2O_7$) и т. д.

Следуя примеру Д. И. Менделеева в его работе по изучению удельных весов растворов, мы сделали попытку графически дифференцировать кривые атомных концентраций растворов. В частности, для системы $H_2SO_4 - H_2O$ мы получили таким образом кривую, указывающую ясно на «особые точки», отвечающие гидратам состава $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Кстати сказать, оба приведенных гидрата достоверно установлены в твердом состоянии.

Заслуживает, наконец, внимания еще следующий метод изучения кривых атомных концентраций — в параллель изменяющемуся количеству молекул воды n , приходящихся на одну молекулу гидратированного тела Z . Составленные нами в большом количестве графики для кривых типа $Z \cdot nH_2O$ свидетельствуют, что любая жидкость, по мере разбавления водой, дает первоначально нарастание атомной концентрации, которое постепенно, при бесконечном разбавлении, достигает значения атомной концентрации чистого растворителя — воды. При этом во многих случаях наблюдается при известной степени разбавления максимум нарастания атомной концентрации, превышающий атомную концентрацию и чистого растворителя и чистого растворенного вещества.

Характер кривых атомной концентрации в жидких системах меняющегося состава свидетельствует, с одной стороны, об общности наблюдаемых здесь закономерных изменений атомной концентрации, а с другой стороны, более детальное и глубокое изучение отдельных кривых указывает на отчетливое проявление индивидуальных особенностей тех или иных отдельных систем или целых групп однородных систем. Например, несмотря на резкое различие в размерах ионов водорода ($r_1 = 0.0$), лития ($r_1 = 0.78$) и натрия ($r_1 = 0.98$), мы наблюдаем, в случае общего аниона, поражающую близость в расположении кривых атомных концентраций, близость, доходящую буквально до наложения друг на

друга отдельных кривых. Отмечаемое здесь совпадение атомных концентраций растворов тем примечательнее, что и молекулярные объемы сравнимых электролитов в свободном (твердом) состоянии отличаются друг от друга достаточно резко (больше, чем на 30%).

Объемные соотношения в твердых кристаллогидратах весьма напоминают таковые же соотношения в жидких растворах. Это со всей ясностью видно на составленных нами диаграммах, где собраны данные об изменении атомной концентрации в связи с меняющимся количеством связанной воды в твердом гидрате и в жидком растворе. Весьма вероятно, что основные принципы, лежащие в основе структурного построения жидких растворов и твердых кристаллогидратов, одни и те же.

Вместе с тем, в строении твердых кристаллогидратов можно отметить и характерные, им только присущие особенности.

1. В твердых системах уплотняющие свойства связанной воды проявляются значительно резче, чем в жидких системах.

2. Кривые атомных концентраций твердых систем имеют только одну восходящую ветвь. Иными словами, в твердых системах наряду с постепенным нарастающим содержанием воды неизменно происходит и соответствующее постепенное повышение концентрации атомов, не переходящее в снижение даже при очень большом количестве гидратной воды.

Только что сделанный вывод несомненно заслуживает особенного внимания. Многочисленные случаи, когда одно и то же исходное вещество дает несколько различных гидратов с переменным количеством воды, давно интересовали широкие круги химиков, минералогов, кристаллографов и геохимиков. Всестороннему изучению подобных случаев посвящен ряд работ крупнейших авторитетов. В. Бильтц подвел ценные итоги работам своих предшественников в области волюметрии гидратов, сущность которых может быть выражена в следующих словах: каждая вновь прибавляемая молекула воды занимает обычно все возрастающий объем. И как бы в парадоксальном противоречии с последним положением находится подмеченная нами правильность: по мере нарастания количества связанной воды атомная концентрация гидрата непрерывно возрастает.

Нечего и говорить, что отмеченное здесь планомерное изменение в плотности атомной упаковки гидратов может представить существенный теоретический и прикладной интерес.

Теоретический интерес мы видим уже в том, что в гидратах с переменным количеством кристаллизационной воды наблюдается, повидимому, «подбор» кристаллической структуры, отвечающей той или иной требуемой атомной концентрации. Вопрос о том, что величина A в значительной мере определяет ту или иную кристаллическую структуру, представляется нам сейчас достаточно твердо обоснованным.

Прикладной интерес мы находим в том, что на основе указанного выше в наши руки попадает достаточно веское указание для критической проверки правильности литературных данных в отношении химических формул и удельных весов отдельных гидратов, поскольку на основе этих данных легко вычислить величину атомной концентрации A . Мы имеем в своем распоряжении десятки случаев, когда из-за несоответствия величины A того или иного гидрата с нашими положениями мы приходили к предположению об ошибочности исходных литературных данных. И проверка сомнительных фактических данных давала до сих пор благоприятные для нас результаты.

Упомяну здесь только, например, что сотрудники нашей лаборатории уже твердо установили, на основе поставленных ими экспериментов, ошибочность следующих данных из Intern. Critic. Tables:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	уд. в.	2.23	вместо	1.55	и $A = 162$	вместо	113
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	» »	2.98	»	1.92	и $A = 155$	»	100
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	» »	2.89	»	1.98	и $A = 150$	»	103

Позволяем себе в заключение отметить, что в настоящее время мы пытаемся в разных направлениях показать тесную связь между атомной концентрацией веществ и рядом их основных физико-химических свойств. Хотя эта работа по существу только начинается, так как наши силы и возможности весьма скромны, но все же уже и сейчас достигнутые результаты позволяют высказать надежду, что более широкое и смелое, чем до сих пор, введение в общую химию понятия об атомной концентрации позволит по-новому осветить и понять ряд существенных деталей нашей науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arrhenius S. Z. phys. Chem. 5, 1 (1890).
2. Tammann G. Z. phys. Chem. 16, 91 (1895).
3. Ostwald W. Journ. f. prakt. Chem. 18, 353 (1878).
4. Заславский И. И. и Штандель Е. Г. Изв. Иваново-Вознес. политехн. инст. за 1930 г., стр. 67.
5. Landolt-Börnstein. Phys.-Chem. Tabellen. Fünfte Auflage. II Ergb. (1931). Кроме того извлечения из этих работ перепечатаны в «Jahres Tabellen», Берлинского Университета за 1929 и 1930 гг.
6. И. И. Заславский. Ж. Ф. Х. 5, 1440 (1934).
7. Bender C. Wied. Ann. 22, 179 (1884); 31, 372 (1887).
8. Результаты, полученные нами по всем 30 системам, полностью перепечатаны в Landolt-Börnstein. Phys.-Chem. Tabellen. Fünfte Auflage. III Ergb. (1935).
9. В одних только уже вышедших в свет выпусках «Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auflage», встречается свыше ста ссылок на наши работы по определению величины сжатия S .