

5-51
А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

W/124

**ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(ОСНОВАНЫ Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

И. И. ЧЕРНЯЕВА, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА,
М. М. ЯКШИНА

Выпуск 25

стр. 1-209.



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

К. Б. Яцимирский. Энергетика комплексных соединений	5
А. В. Аблов. Энергия присоединения аммиака к металлу при образовании гексаммикатов галогенидов двухвалентных металлов.	27
И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. О геометрической изомерии диаминдинитросоединений четырехвалентной платины (статья 1)	35
А. В. Бабаева. Геометрическая изомерия комплексных соединений и спектры абсорбции их растворов в ультрафиолетовой области	56
Б. В. Птицын, В. А. Горюхина и П. А. Ходунов. О влиянии окислительно-восстановительного потенциала на механизм окисления координационно-связанной серы.	67
М. И. Усанович. О теории кислот и оснований Льюиса	76
Т. Сумарокова и Ф. Яковлева. О комплексных соединениях SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 с некоторыми органическими кислотами	85
М. И. Усанович и Н. Шиханова. О соединениях SnCl_4 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	92
Е. А. Никитина и А. С. Кокурина. К вопросу о строении гетерополиокислот (О кремневольфраматах калия).	94
В. И. Горемыкин и Т. Д. Автокротова. Изучение взаимодействия комплексных хлоридов рутения с солянокислым гидразином	108
В. И. Горемыкин и Т. Д. Автокротова. Тетрапиридиновые соединения рутения.	117
В. И. Горемыкин и Т. Д. Автокротова. К вопросу о строении рутениевой красной.	124
О. Е. Звягинцев. К геохимии рутения	129
<u>В. А. Немилов</u> , А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. О сплавах палладия с родием	138
<u>В. А. Немилов</u> и Т. А. Видусова. О сплавах палладия с иридием	142
<u>В. А. Немилов</u> и Т. А. Видусова. Исследование системы палладий—платина — иридий.	145
Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины, содержащих иод и группу NO_2 во внутренней сфере.	153
Г. Б. Бокий и Л. А. Попова. Рентгеноструктурное исследование соли Чугаева.	156
Д. И. Рябчиков и Н. В. Любимова. Сульфитные комплексные соединения платины.	176
Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Определение платиновых металлов методом потенциометрии.	2
Е. А. Никитина, О. Н. Соколова и И. И. Ангелов. К получению литеофосфориномолибденовой кислоты.	260
Содержание предыдущих выпусков.	209



К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

ЭНЕРГЕТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ***1. Введение**

Одной из наименее изученных областей химии комплексных соединений является энергетика, несмотря на то, что экспериментальный материал по термохимии комплексов начал появляться еще до введения самого понятия «комплексное соединение».

Томсен и Бертело получили термохимические данные для десятков комплексных соединений довольно разнообразных типов и установили интересные закономерности в теплотах образования комплексов (теплота образования комплексных галогеносолей, ряды устойчивости аквосолей, уменьшение тепловых эффектов с увеличением числа присоединяющихся аддендов и т. д.).

Свыше двадцати лет длились работы Эфраима и сотрудников, носившие в основном качественный характер. Закономерности, выведенные Эфраимом, носят чисто эмпирический характер, а его попытки связать устойчивость комплексной соли с атомным объемом металла-комплексобразователя были подвергнуты резкой и справедливой критике А. А. Гринбергом [1].

Значительно больший интерес представляют исследования Бильтца и его многочисленных сотрудников по термической устойчивости аммиаков. На основании этих исследований представилась возможность найти теплоты образования для нескольких сотен солей. Теоретические построения Бильтца и Гримма [2] получили широкую известность и вошли во все крупные монографии по химии комплексных соединений. Однако как теоретические, так и экспериментальные работы этих авторов имеют существенные недостатки. Число прямых калориметрических измерений, произведенных ими, в большинстве случаев было невелико, и теплоты образования вычислялись косвенным путем. Наиболее интересных устойчивых аммиаков кобальта, хрома и платиновых металлов авторы не изучали. В своих теоретических построениях они учитывали только электростатические факторы, привлекая для объяснения «аномалий» поляризационные представления. Неудачны также некоторые понятия, вводимые ими.

Исследования А. А. Гринберга и Б. В. Птицына [3] над упругостью диссоциации аммиаков двухвалентной платины представляют большой интерес, так как охватывают весьма слабо изученную, но очень интересную область прочных комплексов. В этом случае Гринберг и Птицын уста-

* Доложено на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 21—25 апреля 1948 г.

новили резко выраженное «обращение» ряда устойчивости, т. е. увеличение устойчивости комплексных аммиакатов от иодида к хлориду.

Энергетика многочисленных комплексных галогенидов изучалась В. А. Плотниковым [4] и С. И. Якубсон [5].

Рамки настоящей статьи не позволяют дать исчерпывающего обзора литературы по энергетике комплексных соединений. Однако из приведенных уже данных ясно, что исследования в этой области еще недостаточны. Для некоторых групп комплексных соединений (внутрикомплексные соли, многоядерные комплексы, гетерополикислоты) термохимические данные вообще отсутствуют. Для наиболее устойчивых, «типичных» комплексных соединений, тех соединений, на изучении которых создавалась координационная теория, до последнего времени были лишь единичные термохимические определения.

Имеющийся обширный материал по остальным группам комплексных соединений не систематизирован и критически не обрабатывался. В качестве примера можно сослаться на данные Быховского и Россини [6]. В «Термохимии» этих авторов приведены данные для 928 комплексных соединений. Из этого числа нужно исключить 70 значений из-за отсутствия данных о составе донных продуктов и из-за недостаточной точности исходных значений. Например, теплоты образования аммиакатов нитрата и иодида меди «вычислены» авторами при отсутствии данных о составе донных продуктов. Приводя невероятное значение для теплоты образования $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, авторы ссылаются на работу студента Н. Воробьева [7]. Между тем последний никогда не определял теплоты образования этого соединения, а лишь описывал способы его получения.

Из оставшихся данных для 858 соединений значения для 118 соединений требуют исправлений, так как при их вычислении были допущены грубые ошибки (использование «общих» теплот образования вместо «частных», арифметические ошибки). Эти же ошибки содержатся и в «Интернациональных критических таблицах». Наличие такого большого числа ошибок по сути дела исключает названные издания из числа справочников, которыми может пользоваться химик-комплексник. Поэтому мы и решили составить сводку теплот образования комплексных соединений, охватывающую до 1500 объектов [8].

Вряд ли имеется необходимость доказывать всю важность изучения энергетики комплексов. Еще Л. А. Чугаев [9] писал:

«Химические молекулы представляют из себя механизмы, в которые вложен известный запас энергии. Чтобы постигнуть действие этих механизмов, в одинаковой степени необходимо знать их внутреннее устройство и распределение в них энергии».

На необходимость исследований по энергетике комплексов неоднократно указывали как ведущие советские химики-комплексники, так и химики, занимающиеся вопросами энергетики. В нашей стране имеются все данные для развития этого раздела химии комплексов, так как и по развитию химии комплексных соединений, и по развитию термохимии наши ученые занимали и занимают ведущее место.

В последнее время нами, совместно с сотрудниками (А. А. Асташевой, Л. Л. Панковой и др.) [10—14], проведены экспериментальные работы по термохимии комплексных соединений для проверки развиваемых нами теоретических положений, существенного пополнения экспериментальных данных, в первую очередь для «типичных» комплексных соединений (практически не изученных в термохимическом отношении), а также для устранения ошибок, допущенных в работах иностранных ученых (Быховский, Россини, Лекер и др.).

На основании обработки уже имевшегося в литературе и полученного

нами экспериментального материала удалось вывести ряд общих положений и установить закономерности для энергетических соотношений в случае комплексных соединений. Краткое изложение достигнутых результатов дается в этой статье.

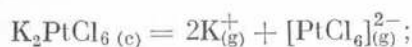
2. Энергия решетки комплексных солей

Одна из наиболее существенных особенностей комплексных солей — наличие в их кристаллической решетке по крайней мере двух различных типов химической связи: внутри комплексного иона и между комплексным ионом и внешней сферой. Чем более резко выявлено это различие, тем более типичным представителем комплексных соединений является данная соль. Суммарный энергетический эффект образования комплексной соли зависит от многих факторов и не может быть использован в подавляющем большинстве случаев для суждения об энергетике данного иона.

Еще великий Менделеев указывал, что строгие следствия не могут быть извлечены из огромного термохимического материала без отделения термохимических эффектов разного рода. В случае комплексных соединений также необходимо расчленить суммарный энергетический эффект на эффекты, обусловленные межмолекулярным и «внутрикомплексным» взаимодействием.

Подобного рода расчленение возможно произвести, введя понятие об энергии решетки комплексной соли. А. Е. Ферсман [15] впервые дал определение этой величине как «энергии, которую надо затратить, чтобы разложить кристалл на устойчивые в природных условиях простые катионы и комплексные анионы».

Мы обобщили и уточнили понятие об энергии решетки комплексной соли, а также предложили методы для ее расчета [16]. Под энергией решетки комплексной соли мы понимаем изменение внутренней энергии при переходе от твердой соли к ионному газу, состоящему из тех же ионов, что и кристалл. Ниже мы приводим примеры таких процессов:



Энергию решетки комплексной соли во всем дальнейшем изложении мы будем обозначать через $U_{\text{к}}$ и для удобства расчетов относить к стандартным условиям. Наше определение энергии решетки комплексной соли существенно отличается от определения Бильца и Гримма [2].

В математической форме наше определение может быть записано следующим образом:

$$U_{\text{к}} = -\Delta H_{\text{ка}} + \Delta H_{\text{к}} + \Delta H_{\text{а}}, \quad (1)$$

где $-\Delta H_{\text{ка}}$, $-\Delta H_{\text{к}}$ и $-\Delta H_{\text{а}}$ — теплоты образования, соответственно, кристаллической соли, газообразного катиона и газообразного аниона.

При помощи этого уравнения можно вычислить теплоту образования газообразного комплексного иона, если известна энергия решетки комплексной соли. Зная теплоту образования газообразного комплексного иона, можно вычислить энергию, выделяющуюся при присоединении

газообразных аддендов к центральному иону, и рассмотреть, таким образом, энергетику образования комплексного иона в «чистом» виде.

Для вычисления энергии решетки комплексной соли наиболее удобным способом оказалось применение уравнения А. Ф. Капустинского [17]

$$U_k = 287.2 \frac{\sum n z_1 z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0.345}{r_1 + r_2} \right), \quad (2)$$

где $\sum n$ — число ионов, образующих молекулу данной соли;

z_1 и z_2 — заряды ионов; r_1 и r_2 — их радиусы.

Комплексные соли в большинстве случаев построены из крупных, слабо поляризующих ионов. Это дает нам право предполагать, что в данном случае уравнение Капустинского позволяет не только оценивать, но и вычислять энергию решетки для солей типа MX , MX_2 , MX_3 и M_3X_2 с достаточной степенью точности.

Для вычисления энергии решетки комплексной соли по уравнению Капустинского необходимо знать радиусы комплексных ионов. Впервые эти величины были вычислены Гасселем и Бедткер-Нессом [18] и Крингстедом [19] для серии ионов из данных рентгеновского анализа. Кроме того, радиусы ионов могут быть вычислены из молекулярного объема комплексной соли, если известен тип кристаллической решетки [16].

Оба этих метода, однако, применимы лишь для вычисления радиусов ионов, приближающихся по форме к сфере (октаэдрических, кубических тетраэдрических и т. д.).

Между тем нас в равной степени интересуют и те кристаллические решетки, в состав которых входят несимметричные или отклоняющиеся от сферической формы ионы (линейные, плоские, пирамидальные и т. п.).

Мы предположили, что и подобные ионы можно охарактеризовать определенными «термохимическими радиусами». Этот термин был впервые предложен А. Ф. Капустинским [20] для значений радиусов, найденных из термохимических данных. Мы понимаем под термохимическим радиусом — радиус гипотетического сферического иона, изоэнергетически замещающего данный ион в кристаллической решетке соли.

В случае сферических или приближающихся по форме к ним ионов никакой разницы между термохимическими и кристаллохимическими радиусами не существует (во всех случаях мы пользовались ионными радиусами Гольдшмидта). В случае же ионов, отличающихся по форме от шарообразных, мы впервые получаем возможность найти для них энергетические характеристики.

А. Ф. Капустинским [20] и нами предложено несколько методов [нахождения термохимических радиусов ионов. Методика вычисления этих величин рассмотрена была нами в предыдущих работах [10, 21, 22].

Ниже в табл. 1 мы приводим термохимические радиусы для нескольких десятков комплексных ионов.

В заключение этого раздела следует отметить, что термохимические радиусы комплексных ионов отличаются таким же постоянством, как и радиусы ионов, найденные по данным рентгеноструктурного анализа. Следовательно, применяя уравнение Капустинского и используя термохимические данные, можно при помощи уравнения (1) найти особенно важную для нас величину теплоты образования газообразного комплексного иона $[-\Delta H_k]$. Сводка полученных таким образом величин приводится в той же табл. 1.

Таблица 1

Радиусы и теплоты образования ионов

Ионы	Термохимические радиусы (в Å) и методы их вычисления	Теплоты образования газообразных ионов (в ккал)	Ионы	Термохимические радиусы (в Å) и методы их вычисления	Теплоты образования газообразных ионов (в ккал)
NH_4^+	1.43(3)	-145.5	$\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.65(3)	-220
PH_4^+	1.80(1)	-163.5	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.63(3)	-170
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	3.00(1)	—	$\text{Ca}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.67(3)	-149
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$	0.88(1)	- 78.0	$\text{Sr}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.70(1)	-145
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	1.15(1)	7.2	$\text{Ba}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.87(1)	-141
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	1.37(1)	89.3	$\text{Be}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.17(1)	-229
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	1.46(1)	17.2	$\text{K}(\text{NH}_3)_6^+$	2.70(1)	29
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	1.08(1)	-342	$\text{Ca}(\text{NH}_3)_8^{2+}$	3.2 (1)	- 76
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	1.27(1)	-352	$\text{Sr}(\text{NH}_3)_8^{2+}$	3.2 (1)	- 74
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	1.49(1)	-319	$\text{Ba}(\text{NH}_3)_8^{2+}$	3.2 (1)	- 80
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	1.52(1)	-251	$\text{Pb}(\text{NH}_3)_8^{2+}$	3.2 (1)	-195
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	1.60(1)	-298	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_8^{2+}$	3.2 (1)	-220
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	1.70(1)	-225	CdEn_3^{2+}	2.73(1)	-307
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	1.79(1)	-208	HF_2^-	1.56(1)	166.0
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	2.07(1)	- 50	CoEn^{2+}	2.70(1)	-306
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	2.17(1)	- 36	CoPy^{2+}	2.3 (1)	-458
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.35(4)	90	$\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_4^{2+}$	2.3 (1)	-413
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.29(4)	- 8	FeEn_3^{2+}	2.7 (1)	-312
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.34(4)	- 3	FePy^{2+}	2.3 (1)	-451
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.35(4)	35	CoEn_3^{3+}	2.5 (1)	-712
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.35(4)	18	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	2.4 (3)	-658
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$	2.0 (1)	- 95	NiEn_3^{2+}	2.65(1)	-314
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+$	2.0 (1)	-106	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	2.30(1)	-267
$\text{Au}(\text{NH}_3)_3^+$	2.0 (1)	-112	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$	2.40(1)	-243
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	1.95(1)	-322	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$	2.43	-300
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	2.1 (1)	-282	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCO}_2]^{2+}$	2.36	-194
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	2.2 (1)	-282	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$	2.37	18
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.8 (1)	151	CuCl_3^-	2.3 (1)	140.2
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.8 (1)	152	AlCl_4^-	3.0 (1)	284
OHH_2O^-	1.75(1)	135.4	AlBr_4^-	3.1 (1)	240
$\text{Be}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.03(1)	-280	SiF_6^{2-}	2.45(1)	225
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.31(1)	-316	PtCl_6^{2-}	2.88(1)	180
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.38(1)	-217	SnCl_6^{2-}	2.98(3)	235
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.47(1)	-210	$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	2.5 (2)	4
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.60(4)	-277	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	2.4 (3)	-619
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.58(3)	-248	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	2.4	-572
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.64(3)	-228	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	2.36(1)	-257
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.60(3)	-249	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	2.43(1)	-263
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.66(3)	-245	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}]^{2+}$	2.57(1)	-265
$\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.63(3)	-247	MnO_4^-	2.40(2)	174

Примечания. Методы определения радиусов ионов обозначены:

- (1) — из термохимических данных по методам, описанным ранее [10,21].
- (2) — из величины энтропии иона в водном растворе.
- (3) — из данных рентгеновского анализа.
- (4) — из плотности соли.

В тех случаях, когда метод не указан, речь идет об оценке величины [радиуса иона] по аналогии с другими ионами.

3. Энергетика комплексных ионов, рассматриваемых как единое целое

Прежде всего мы рассмотрим комплексный ион как единое целое, как некий «синтетический атом», по терминологии Чугаева, или, точнее, как синтетический ион. В качестве исходных энергетических характеристик

подобного рода синтетического иона в первом приближении могут быть выбраны его теплота образования в газообразном состоянии и термохимический радиус. В дальнейшем будет показано, что при рассмотрении некоторых явлений необходимо учитывать также форму комплексного иона, наличие в нем мультиполя и наличие гидрофильных групп.

Однако, даже используя только две первые характеристики, приведенные в табл. 1, можно осуществить широкий пересмотр термохимических данных для многих комплексных солей.

Простой арифметический расчет показывает, что, пользуясь данными, приведенными в табл. 1, в сочетании с аналогичными данными для простых и многоатомных ионов, можно вычислить энергию решетки по уравнению Капустинского для нескольких тысяч солей. Это обстоятельство позволяет использовать уравнение (1) для пересмотра имеющихся термохимических данных. Из этого уравнения для теплоты образования соли при стандартных условиях получаем

$$-\Delta H_{\text{ка}} = -\Delta H_{\text{к}} - \Delta H_{\text{а}} + U_{\text{ка}}. \quad (3)$$

Для комплексных ионов значения $-\Delta H_{\text{к}}$ и $-\Delta H_{\text{а}}$ взяты из вышеприведенной табл. 1. Значения же теплот образования в газообразном состоянии для простых и многоатомных ионов мы вычислили, исходя из наиболее достоверных последних данных о потенциалах ионизации, теплотах сублимации, энергиях диссоциации газообразных молекул и т. д. (подобного рода сводки приводились нами ранее [10, 21, 22]). Энергия решетки соли во всех случаях вычислялась по уравнению Капустинского.

Подставляя перечисленные величины в уравнение (3), мы нашли теплоты образования нескольких сот солей и сверили полученные значения с имеющимися в литературе. Таким образом, в частности, мы обнаружили десятки грубых ошибок в данных Быховского и Россини [6]. Во всех проверенных случаях наличие больших расхождений (больше 4—5 ккал) между вычисленными нами и приведенными в литературе значениями свидетельствовало о грубых ошибках в данных указанных авторов. Обычно ошибки тотчас же устранялись при сверке с первоисточником.

Исключение представляли некоторые аквосоли ($\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), теплоты образования которых были вычислены Быховским и Россини на основании данных Лекера [23] об упругости диссоциации перечисленных аквосолей. Поставленными нами опытами была доказана ошибочность данных, приведенных Быховским и Россини; вместе с тем полученные нами значения теплот образования довольно близко совпадали с вычисленными теоретически.

Следовательно, уравнение (3) в сочетании с уравнением Капустинского вполне применимо для оценки теплот образования солей и для пересмотра термохимических данных.

Далее, при подходе к комплексному иону как к единому целому, целесообразно выяснить закономерности в теплотах гидратации комплексных ионов. Под теплотой гидратации иона, как известно, понимают изменение энергии при переходе от газообразных к гидратированным ионам в бесконечно-разбавленном растворе. Это изменение можно вычислить, так как нам известны теплоты образования газообразных комплексных ионов и относительные значения для теплот их образования в водном растворе. Известную трудность представлял выбор исходной величины для теплоты гидратации одного из ионов, так как абсолютные значения теплот образования ионов в водном растворе недостоверны. Мы избрали, следуя К. П. Мищенко [24], для теплоты гидратации иона калия значение 80 ккал и, исходя из этого значения, вычислили теплоты гидратации для нескольких десятков комплексных ионов.

Сводка этих значений приводится в табл. 2, в которой для сравнения помещены также теплоты гидратации для некоторых простых ионов.

Теплоты гидратации ионов

Таблица 2

Ионы	Термохимические радиусы (в Å)	Теплота гидратации (в ккал)	Теплота гидратации по данным Мищенко (в ккал)	Ионы	Термохимические радиусы (в Å)	Теплота гидратации (в ккал)	Теплота гидратации по данным Мищенко (в ккал)
Однозарядные катионы							
Li ⁺	0.78	125	121	[Sr(H ₂ O) ₈] ²⁺	2.17	238	—
[Li(H ₂ O)] ⁺	0.88	112	—	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.29	232	—
Na ⁺	0.98	100	98	[Co(NH ₃) ₅ NO ₂] ²⁺	2.30	218	—
[Li(H ₂ O) ₂] ⁺	1.15	95	—	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.34	222	—
K ⁺	1.33	80	80	[Mg(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.35	228	—
[Li(H ₂ O) ₃] ⁺	1.37	82	—	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.35	223	—
NH ₄ ⁺	1.43	76	79	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.35	227	—
[Na(H ₂ O) ₂] ⁺	1.46	76	—	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.35	222	—
Rb ⁺	1.49	73	74	[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	2.36	211	—
Cs ⁺	1.65	67	63	[Co(NH ₃) ₅ HCO ₂] ²⁺	2.36	212	—
[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ⁺	(2.37)	(40)	—	[Co(NH ₃) ₅ NO ₃] ²⁺	2.40	210	—
[N(CH ₃) ₄] ⁺	3.00	32	—	[Co(NH ₃) ₅ Br] ²⁺	2.43	208	—
Двухзарядные катионы				[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	2.58	(196)	—
Ca ²⁺	1.06	370	375	[Sr(H ₂ O) ₈] ²⁺	2.8	186	—
[Mg(H ₂ O) ₂] ²⁺	1.08	385	—	[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺	2.8	187	—
Sr ²⁺	1.27	341	338	Трехзарядные катионы			
[Ca(H ₂ O)] ²⁺	1.27	348	—	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.13	587	—
Ba ²⁺	1.43	314	312	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	2.4	501	—
[Sr(H ₂ O)] ²⁺	1.49	315	—	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺	2.4	504	—
[Ca(H ₂ O) ₂] ²⁺	1.52	315	—	[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ³⁺	2.4	505	—
[Mg(H ₂ O) ₄] ²⁺	1.59	308	—	[CoEn ₃] ³⁺	2.5	490	—
[Ba(H ₂ O)] ²⁺	1.60	293	—	Анионы			
[Sr(H ₂ O) ₂] ²⁺	1.70	290	—	SO ₄ ²⁻	2.30	241	243
[Ba(H ₂ O) ₂] ²⁺	1.79	271	—	SrF ₆ ²⁻	2.45	221	—
[Ca(H ₂ O) ₄] ²⁺	2.07	251	—	PtCl ₆ ²⁻	2.88	188	—

Исследование всей совокупности данных, приведенных в табл. 2, показывает, что теплоты гидратации комплексных ионов в основном подчиняются тем же закономерностям, что и теплоты гидратации простых ионов, т. е. определяются главным образом зарядами и радиусами ионов. В первом приближении можно принять, что теплота гидратации изменяется пропорционально квадрату заряда иона. Зависимость теплоты гидратации от радиуса иона несколько сложнее.

В случае комплексных ионов, однако, появляются и некоторые специфические особенности, зависящие от строения самого иона и вызывающие известные отклонения от общих для всех ионов закономерностей. В связи с тем, что величина этих отклонений сравнительно небольшая, можно сказать, что действующие здесь факторы вызывают отклонения второго порядка. В частности, намечается по крайней мере две группы ионов, которым свойственны подобные отклонения: 1) многоатомные

и комплексные ионы, сильно отличающиеся по форме от сферы, и 2) ионы, способные к образованию водородной связи с молекулами воды при помощи ионогенного атома водорода или карбоксильной группы (OH^- , HSO_4^- , HS^- , $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, RCOO^- и т. д.).

Теплоты гидратации ионов, принадлежащих к первой из названных групп, несколько ниже, чем у сферических ионов с тем же зарядом и термодимическим радиусом. Наличие этих отступлений можно объяснить тем, что подобные ионы в кристаллической решетке, повидимому, не вращаются и термодимический их радиус определяется из некоторого среднего расстояния между центром рассматриваемого иона и окружающими ионами. В растворе же такой ион приобретает свободу вращения, в связи с чем его эффективный радиус возрастает до значения, характеризующего сферу с максимальным расстоянием от центра до поверхности.

Теплоты гидратации ионов, принадлежащих ко второй группе, превышают теплоты гидратации аналогичных простых сферических ионов. Это отступление можно объяснить тем, что к электростатическому эффекту, учитываемому уравнением Борна — Бьеррума, в данном случае прибавляется энергия химического взаимодействия иона с молекулами воды за счет образования водородной связи.

4. Теплоты растворения и растворимость комплексных солей

Так как теплоты гидратации ионов и энергия решетки соли определяются в случае соединений с преобладающей ионной связью зарядами и радиусами ионов, образующих данную соль, то и теплота растворения таких солей может быть представлена как функция этих же переменных, т. е. для соли данного типа как функция радиусов ионов, образующих данную соль. Подобного рода зависимость была представлена нами графически и рассмотрена для простейших солей типа MX и MX_2 в одном из предыдущих сообщений [22].

В частности, было показано, что при сочетании крупных катионов с крупными анионами образуются соли, характеризующиеся наименьшей теплотой растворения. При сочетании же крупных катионов с небольшими анионами и наоборот образуются соединения, характеризующиеся максимальной теплотой растворения.

Весь имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал подтверждает справедливость этих теоретически выведенных соотношений и для комплексных соединений. В частности, в ряду галогенидов с комплексным катионом теплота растворения уменьшается от хлорида к иодиду, в рядах гексахлороплатинатов и им подобных соединений теплота растворения неизменно убывает при увеличении радиуса катиона, находящегося во внешней сфере.

Выше мы указывали, что теплота гидратации комплексных ионов, в состав которых входят гидрофильные группы (группы, способные образовывать химическую связь с молекулами воды), выше, чем у ионов такого же типа, но не содержащих этих групп. По этой причине и теплоты растворения соответствующих солей должны быть выше, чем аналогичных солей, не содержащих гидрофильных групп. В результате проведенных нами опытов [12, 13] было показано, что, например, постепенное замещение координационно-связанного аммиака на воду приводит к заметному увеличению теплот растворения при сравнении аналогичных соединений.

Теплота растворения соли тесно связана с ее растворимостью общеизвестным соотношением

$$nRT \ln a = L + T\Delta S, \quad (4)$$

где n — число ионов, входящих в молекулу соли; a — активность насыщенного раствора соли; L — теплота; ΔS — энтропия растворения.

Выше мы указывали, что теплота растворения соли может быть представлена как функция радиусов ионов, образующих данную соль. Нами совместно с А. Ф. Капустинским [25] было показано, что энтропия растворения соли может быть расчленена на ионные энтропии растворения (изменение энтропии иона при переходе его из кристалла в раствор). Ионные энтропии растворения, по крайней мере для простейших ионов, определяются также зарядом и радиусом иона. Таким образом, энтропия растворения соли может быть представлена как функция радиусов ионов, составляющих данную соль, в связи с чем и растворимость может быть представлена как функция этих же переменных.

Представив эту зависимость графически [25] и подвергая математическому анализу полученные уравнения, мы установили следующие наиболее общие закономерности в растворимости простых солей:

1. Для солей данного типа минимальная растворимость наблюдается при определенном отношении радиусов ионов; при отступлении от этого отношения как в одну, так и в другую сторону растворимость увеличивается. В случае солей типа MX минимальная растворимость достигается при отношении радиуса аниона к радиусу катиона 0.7, а в случае солей типа MX_2 это же отношение составляет 1.1.

2. При сохранении размеров ионов и при увеличении зарядов катиона растворимость уменьшается в случае крупных катионов и сравнительно небольших анионов, в противоположном случае растворимость с увеличением заряда увеличивается. Например, в рядах $LiX - MgX_2 - ScX_3$ и $NaX - CaX_2 - YX_3$, в случае фторидов растворимость уменьшается, а в случае хлоридов и других галогенидов растворимость резко увеличивается.

Эти же закономерности могут быть перенесены и на комплексные соли. В частности, наиболее труднорастворимые соли образуются при сочетании комплексных ионов с крупными ионами противоположного заряда, при этом наиболее труднорастворимые соединения образуются при сочетании вышеуказанных оптимальных отношений радиусов ионов.

В рядах комплексных солей типа KtX_n (Kt — комплексный катион, X — однозарядный анион) растворимость неизменно уменьшается с увеличением заряда катиона.

Примеров, иллюстрирующих эти положения, можно было бы привести много, мы ограничимся лишь некоторыми случаями для комплексных соединений трехвалентного кобальта и гексамминовых соединений никеля. В рядах $[Co(NH_3)_5X]Y_2$ ($Y = Cl^-, Br^-, J^-$) наименее растворимым оказывается всегда бромид, так как в этом случае отношение радиусов ионов ближе всего подходит к оптимальному значению 1.1 (термохимические радиусы соответствующих ионов примерно равны 2.3 Å). В ряду же $[Ni(NH_3)_6X_2]$ растворимость резко уменьшается от хлорида к иодиду (радиус иона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ равен 2.58 Å).

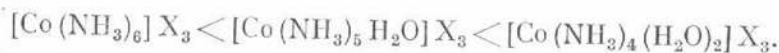
Сравнивая аналогичные флаво-, ксанто- и лутеосоли кобальта, можно показать, что, как правило, наименее растворимыми оказываются лутеосоли. Здесь ясно проявляется уменьшение растворимости с увеличением заряда комплексного иона.

Однако в случае комплексных ионов появляется также ряд осложняющих моментов, упомянутых выше.

В тех случаях, когда между комплексным ионом и молекулами воды может возникнуть химическая связь типа водородной связи, теплота гидратации соответствующего иона больше, чем теплота гидратации простого иона с таким же радиусом. В связи с этим растворимость солей,

в состав которых входят ионы, способные к образованию химической связи с молекулами растворителя, выше, чем у аналогичных соединений, неспособных к химическому взаимодействию с молекулами растворителя.

С этой точки зрения объясняется хорошая растворимость аквосолей, большинства кислых солей, солей карбоновых кислот и т. д. Этим же объясняется и хорошо известный факт увеличения растворимости в ряду солей



Можно утверждать, что наличие в комплексном ионе групп, способных к образованию водородной связи (H_2O , OH^- , RCOO^- и т. д.), приводит к резкому увеличению растворимости по сравнению с соединениями, содержащими группы NH_3 , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- и т. д.

Наконец, наличие в комплексном ионе дипольного момента приводит к увеличению энергии кристаллической решетки соли по сравнению с солями, в состав которых входят ионы, не обладающие полярностью. Соответствующий расчет был выполнен Ю. Ходаковым [26], показавшим, что при наличии полярности в сложном ионе энергия взаимодействия его с соседними ионами будет больше, чем в случае отсутствия полярности. При этом следует указать, что возрастание энергии решетки будет наблюдаться также и за счет взаимодействия мультиполей одноименно заряженных ионов. Возможно, что этот эффект играет даже большую роль, чем первый, так как влияние полярности наиболее резко сказывается при небольших «внешнесферных» ионах.

Влияние полярности на растворимость солей можно проиллюстрировать на примере ацидопентаминовых солей кобальта с простейшими анионами.

Из рассмотрения данных, имеющихся в литературе, можно заключить, что, как правило, по мере увеличения термодинамического радиуса заместителя X в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ растворимость соответствующих солей уменьшается. Из этого правила имеется несколько исключений, особенно в случае крупных «внешних» ионов, однако общая закономерность наблюдается достаточно ясно.

На основании выявленных закономерностей в растворимости комплексных солей представляется возможным не только объяснить изменение растворимости в различных рядах комплексных солей, но и наметить пути для получения новых труднорастворимых сочетаний с комплексными ионами.

Наиболее труднорастворимые соли образуются при сочетании комплексного иона с ионом противоположного заряда, характеризующимся большими размерами, высоким зарядом, наличием в нем полярных групп и отсутствием гидрофильных групп.

В качестве анионов-«осадителей» для комплексных катионов, исходя из изложенных требований, можно назвать следующие ионы: пикрат, замещенные сульфонаты, тетрароданодинамминхромат, ферроцианид, хлороплатинат, хлороплатинит и т. д. В качестве же катионов-«осадителей» для комплексных анионов могут быть названы ионы: цезия, рубидия, четвертичных аммониевых оснований, а также кобальт-аммиачные, хром-аммиачные и прочие аминокатионы.

Представляется возможным осаждать таким путем и различные простые ионы, предварительно превратив их в растворе в крупный комплексный ион. На неосознанном применении этого правила основано несколько сот аналитических реакций, сознательное же применение его приведет и уже приводит к открытию еще большего числа новых аналитических реакций.

5. Основные энергетические характеристики комплексообразователей и аддендов

До сих пор мы рассматривали комплексный ион как единое целое, не вникая в энергетические соотношения, характеризующие процесс образования комплексного иона. Для решения этого вопроса необходимо рассмотреть основные энергетические характеристики комплексообразователей и аддендов, определяющие их поведение в процессе комплексообразования.

При образовании комплекса действуют в основном два типа сил: электростатические силы и силы, приводящие к образованию прочной донорно-акцепторной связи. Поэтому характеристика комплексообразователей и аддендов должна быть двойственной.

Прежде всего ионы-комплексообразователи характеризуются известным электростатическим полем, определяемым зарядом и радиусом иона. Адденды-ионы могут быть охарактеризованы этими же величинами. Что касается аддендов-молекул, то для них важнейшей характеристикой является дипольный момент и его расположение в молекуле.

Несколько сложнее «ковалентная» характеристика комплексообразователей и аддендов. В газообразном состоянии наиболее удачными характеристиками с этой точки зрения являются, как увидим ниже, потенциал ионизации атома и электронное сродство. В водном растворе положение осложняется наличием весьма значительных гидратационных эффектов. Поэтому при осуществлении процесса



изменение энергии (Θ) характеризуется разностью между потенциалом ионизации и теплотой гидратации. При осуществлении же процесса



изменение энергии (e) представляет собой сумму электронного сродства и теплоты гидратации. Изменение энергии при процессах (I) и (II) характеризует способность к образованию ковалентных связей ионами в водных растворах.

Можно провести известную аналогию между энергетикой этих процессов и окислительно-восстановительным потенциалом. На существование же связи между последней величиной и тенденцией к комплексообразованию неоднократно указывали А. А. Гринберг, Б. В. Птицын и другие.

В табл. 3 приводятся основные энергетические характеристики важнейших ионов-комплексообразователей, а в табл. 4 — аналогичные характеристики для анионов-аддендов.

На основании использования приведенных здесь главных энергетических характеристик ионов, как будет показано ниже, можно установить ряд закономерностей в энергетике процессов образования комплексного иона. Эти же энергетические характеристики могут быть использованы и для объяснения многих других явлений.

В частности, таким путем можно подойти к аналитической классификации ионов и к объяснению действия различных аналитических реактивов.

В качестве отдельных примеров можно привести действие анионов F^{-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} и S^{2-} . Первые три аниона вследствие, повидимому, высоких значений электронного сродства не склонны к образованию ковалентных

Таблица 3

Энергетические характеристики важнейших комплексообразователей

Ионы	Ионный радиус (в Å)	Потенциал ионизации I (в ккал)	Разность между I и тепловой гидратации (в ккал)	Нормальный потенциал (в V)	Ионы	Ионный радиус (в Å)	Потенциал ионизации I (в ккал)	Разность между I и тепловой гидратации (в ккал)	Нормальный потенциал (в V)
Однозарядные ионы					Трехзарядные ионы				
Au ⁺	(1.37)	211.97	—	1.50	Bi ³⁺	—	1126	—	0.226
Ag ⁺	1.13	173.96	57.5	0.800	Sb ³⁺	—	1206.3	—	0.2
Cu ⁺	(0.96)	177.4	—	0.52	As ³⁺	—	1320	—	0.3
Tl ⁺	1.49	140.2	59.5	0.336	Tl ³⁺	1.05	1293.2	293	0.72
Li ⁺	0.78	123.8	—1.5	2.96	Jn ³⁺	0.92	1210.3	226	—0.35
Na ⁺	0.98	118.0	18.1	2.71	Ga ³⁺	0.62	1317.0	219	—0.52
K ⁺	1.33	99.65	19.6	2.92	Fe ³⁺	—	—	—	—0.04
Rb ⁺	1.49	95.9	23.9	2.93	Cr ³⁺	1021	1172	151	—0.51
Cs ⁺	1.65	89.4	22.1	—	Al ³⁺	0.57	1223.6	121	—1.3
					Y ³⁺	1.06	904	85	—
Двухзарядные ионы									
Pt ²⁺	—	—	—	1.20					
Hg ²⁺	1.12	670.3	228	0.86					
Pd ²⁺	—	649	—	0.82					
Cd ²⁺	1.03	594.74	159	—0.402					
Pb ²⁺	1.32	515.49	156	—0.127					
Cu ²⁺	(0.82)	643.2	137	0.344					
Zn ²⁺	0.83	628.16	136	—0.762					
Ni ²⁺	0.78	593.3	97	—0.23					
Co ²⁺	0.82	579.8	93	—0.27					
Fe ²⁺	0.83	553.2	86	—0.439					
Mn ²⁺	0.91	531.6	85	—1.10					
Be ²⁺	0.34	631.8	55	—1.96					
Mg ²⁺	0.78	520.78	57	—1.55					
Ca ²⁺	1.06	412.93	34	—2.76					
Sr ²⁺	1.27	383.69	43	—2.70					
Ba ²⁺	1.43	348.25	35	—2.80					

«связей и поэтому могут быть использованы в качестве анионов-«осадителей» при соблюдении разобранного выше оптимального отношения радиусов ионов. С этой точки зрения легко объясняется трудная растворимость LiF и большинства фторидов с двухзарядными ионами. С этой же точки зрения становится понятным образование труднорастворимых хроматов и сульфатов бария, свинца и стронция.

Сульфид-ион, обладая низким электронным сродством, весьма склонен к образованию ковалентных связей. Поэтому и отношение различных катионов к этому иону определяется их ковалентной характеристикой (разностью между потенциалом ионизации и тепловой гидратации). Действительно, среди однозарядных ионов ионы с Э, большей, чем 35 ккал, образуют труднорастворимые сульфиды; при меньших же значениях этой характеристики труднорастворимые сульфиды не образуются.

Еще резче это деление видно в случае двухзарядных ионов. При значениях Э, превышающих 136 ккал, образуются сульфиды, не растворимые в кислотах. Сульфиды, не растворимые в воде, но растворимые в кислотах, образуются при значениях Э от 70 до 136 ккал. Наконец, при Э, меньшем 60 ккал, образуются сравнительно легко растворимые сульфиды.

Таблица 4

Энергетические характеристики анионов-аддендов

Ионы	Радиус иона (в Å)	Электронное сродство атома или группы (в ккал)	Сумма электронного сродства и теплоты гидратации (в ккал)	Окислительно-восстановительный потенциал (в V)	Ионы	Радиус иона (в Å)	Электронное сродство атома или группы (в ккал)	Сумма электронного сродства и теплоты гидратации (в ккал)	Окислительно-восстановительный потенциал (в V)
Однозарядные анионы					Двухзарядные анионы				
F ⁻	1.33	98.7	211.5	2.85	O ²⁻	1.32	-150.2	—	—
Cl ⁻	1.81	91.4	170.1	1.359	S ²⁻	1.74	-81.2	259.4	0.51
Br ⁻	1.96	85.8	157.1	1.066	CO ₃ ²⁻	1.85*	—	—	—
I ⁻	2.20	78.6	140.5	0.62	SO ₄ ²⁻	2.30*	—	—	—
OH ⁻	1.40*	41.1	156.8	—	CrO ₄ ²⁻	2.40*	—	—	—
NO ₂ ⁻	1.55*	41	135.1	—					
HCO ₂ ⁻	1.58*	75	168.7	—					
CN ⁻	1.82*	47.2	126.6	—					
NO ₃ ⁻	1.89*	93	163	—					
CNS ⁻	1.95*	84	155	—					

Примечание. Звездочками отмечены радиусы ионов, найденные из термохимических данных.

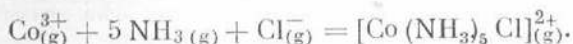
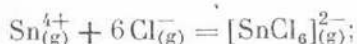
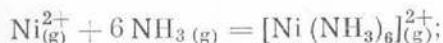
Аналогичное деление ионов по их отношению к сульфид-иону видно также в случае трехзарядных ионов.

В этой статье мы вынуждены ограничиться рассмотрением лишь этих примеров, хотя подобный подход возможен и к объяснению других аналогичных аналитических реакций.

6. Энергия присоединения

Для суждения об устойчивости комплексного иона и об энергетических соотношениях при его образовании наиболее целесообразно рассматривать явление в «чистом» виде, т. е. рассматривать процесс образования изолированного комплексного иона в газообразном состоянии. Изменение энергии системы при присоединении газообразных аддендов к газообразному центральному иону мы называем энергией присоединения и обозначаем через W .

В качестве примеров можно привести следующие реакции:



Понятие об «энергии присоединения» отличается от введенного Билтцем и Гриммом [2] понятия о «работе присоединения» (Anlagerungsarbeit).

Упомянутые авторы понимали под этим термином энергию, выделяющуюся при присоединении газообразных аддендов к центральному иону

в «раздвинутой» решетке исходной соли (кстати, сам термин «работа» в данном случае неудачен).

Для вычисления энергии присоединения необходимо знать теплоты образования всех частиц, участвующих в рассматриваемых процессах. Теплоты образования газообразных центральных ионов и аддендов в большинстве случаев найдены с достаточной степенью точности. Теплоты же образования газообразных комплексных ионов вычислялись нами, как указывалось выше, при помощи уравнения Капустинского и для многих комплексных ионов приводились в табл. 1.

Таким образом, энергия присоединения может быть уже теперь вычислена для нескольких десятков комплексных ионов. Наличие данных для энергии присоединения позволяет подойти к решению весьма важного для химии комплексных соединений вопроса о природе сил комплексообразования.

В некоторых случаях, повидимому, между комплексообразователем и аддендами действуют преимущественно электростатические силы. В частности, нами было показано [21], что в случае аквокомплексов вполне допустим расчет энергии присоединения при помощи упрощенных уравнений, примененных Эли и Эвансом [27] для расчета теплот гидратации ионов. В табл. 5 приводятся значения энергии присоединения для аквокатионов, вычисленные при помощи уравнения для энергии решетки (W) и с учетом одного только ион-дипольного взаимодействия (W_i). Лишь в одном из рассмотренных случаев расхождение превышает 10%, в остальных случаях оно значительно меньше.

Таблица 5

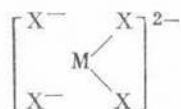
**Энергия присоединения газообразных аддендов к
газообразным центральным ионам**

Цен- тральные ионы	А д д е н д ы						
	6H ₂ O			6NH ₃			3En
	W	W _i	W-W _i	W	W _i	W-W _i	W (в ккал)
	(в ккал)			(в ккал)			
Sr ²⁺	219	219	0	—	—	—	—
Ca ²⁺	257	257	0	237	207	30	—
Mg ²⁺	300	315	-15	320	259	61	—
Mn ²⁺	288	284	4	314	236	78	—
Fe ²⁺	—	—	—	337	252	85	342
Co ²⁺	324	306	22	359	255	104	372
Ni ²⁺	329	315	14	370	259	111	383
Zn ²⁺	331	303	28	366	252	114	372
Cd ²⁺	—	—	—	311	212	99	323
Cu ²⁺	348	306	36	388	255	133	—

П р и м е ч а н и я. W — полная энергия присоединения; W_i — энергия присоединения, вычисленная с учетом только ион-дипольного взаимодействия.

Однако уже в случае аммиакатов нельзя ограничиться учетом одного только ион-дипольного взаимодействия, так как здесь электростатическое слагаемое иногда не достигает даже $2/3$ полной энергии присоединения. Для комплексных же ионов с преобладающей ковалентной связью ошибка будет еще больше.

Для оценки энергии присоединения в последнем случае мы рассмотрим в качестве примера образование комплексного иона со структурой



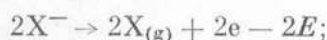
из газообразного центрального иона и газообразных аддендов.

Этот процесс целесообразно расчленить на несколько стадий:

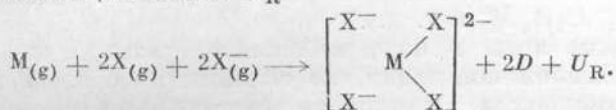
1) превращение газообразного иона в газообразный атом с выделением энергии, численно равной потенциалу ионизации I



2) превращение двух газообразных аддендов-анионов в газообразные атомы с затратой электронного средства $2E$



3) сочетание получившихся частиц с образованием газообразного иона, сопровождающееся выделением энергии ковалентной связи D и энергии делокализации связей U_R



Суммируя изменение энергии во всех трех рассмотренных стадиях получаем для энергии присоединения в случае образования ковалентной структуры

$$W_c = I - 2E + 2D + U_R. \quad (5)$$

Обобщая это уравнение, получаем

$$W_c = I - nE + nD + U_R, \quad (6)$$

где n — число ковалентных связей.

Наибольшими по абсолютному значению и поддающимися количественному учету величинами в этом уравнении являются потенциал ионизации и электронное средство.

Наконец, в самом общем случае окажется справедливым решение уравнения Шредингера, рассмотренное нами ранее [28]:

$$W = W_i + (W_i - W_c) \frac{b^2}{1 - 2b}; \quad (7)$$

$$W = W_c + (W_c - W_i) \frac{a^2}{1 - 2a}. \quad (8)$$

В этих уравнениях W_i и W_c представляют собой энергию присоединения соответственно для ионной и ковалентной структур; a и b , соответственно, — доли ионной и ковалентной связи.

На основании изложенных представлений можно подойти к объяснению явления избирательности при комплексообразовании. А. А. Гринберг [29] указывает на это явление, обращая внимание, что между при-

родой комплексообразователя и адденда существует определенное соответствие, и поэтому нельзя говорить о склонности к комплексообразованию вообще, в отрыве от специфики центральных атомов и аддендов.

Еще в более определенной форме на это явление указал В. В. Лебединский [30], отметив, что комплексообразователи грубо можно разделить на три группы по их склонности к образованию комплексов с аддендами, содержащими кислород, азот или серу.

Для того чтобы образовался достаточно прочный комплексный ион, требуется, чтобы центральный атом имел либо высокую электростатическую характеристику (большой заряд и малый радиус), либо высокий потенциал ионизации. Ионы калия, рубидия, цезия, бария, стронция и так далее не обладают ни той, ни другой характеристикой и к образованию прочных комплексов не склонны. То же относится и к анионам большого размера, с невысоким зарядом и с большим электронным сродством, как, например, нитрат-, перхлорат-, хлорат-ионы.

С другой стороны, можно наметить группу ионов, обладающих одновременно и высокой электростатической характеристикой, и высоким потенциалом ионизации (Co^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ir^{3+} и т. д.). Подобного рода комплексообразователи образуют комплексы с большим числом аддендов и могут быть названы «универсальными» комплексообразователями. Некоторые адденды также обладают сравнительно значительной электростатической характеристикой, повидимому, небольшим электронным сродством, и могут быть также названы «универсальными» аддендами (например, CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ и т. д.).

Многоязрядные ионы и ионы небольшого размера, не обладающие высоким потенциалом ионизации, не склонны к образованию прочных ковалентных комплексов. Однако они могут образовать прочные «электростатические» комплексы в тех случаях, когда адденды характеризуются высокими электростатическими показателями. Таким образом, намечается группа комплексообразователей и аддендов, сочетающихся между собой или с ионами предыдущей группы. В качестве примера можно привести комплексообразователи Be^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} и т. д. и адденды F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , H_2O и т. д.

Крупные ионы с небольшим зарядом, образование которых из атомов сопровождается большой затратой энергии (высоким потенциалом ионизации), не склонны к образованию электростатических комплексов. Эти ионы могут образовывать прочные ковалентные комплексы с аддендами, характеризующимися небольшим электронным сродством, как видно из уравнения (6). Эти частицы также образуют особую группу комплексообразователей и аддендов, сочетающихся между собой и с «универсальными» комплексообразователями и аддендами, но не сочетающихся с частицами предыдущей группы.

В качестве примера таких частиц можно привести комплексообразователи Pb^{2+} , Tl^+ , Bi^{3+} , Hg^{2+} и т. д. и адденды $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , CNS^- , Br^- , CSN_2H_4 и т. д.

Можно наметить также группу «промежуточных» комплексообразователей и аддендов, обладающих промежуточными значениями энергетических характеристик. Существенным слагаемым энергии присоединения в этом случае является второй член уравнений (7) и (8). К этому типу комплексов, повидимому, относятся аммиаки и вообще амины никеля, меди, кадмия, марганца и т. д.

Данная классификация, конечно, является условной в смысле проведения границ между группами — действительное поведение ионов и молекул определяется величиной их энергетических характеристик.

В заключение этого раздела мы рассмотрим некоторые закономерности

в величине энергии присоединения для особо важных групп комплексных ионов.

В случае аквокатионов энергия присоединения зависит главным образом от электростатической характеристики центрального иона и определяется в основном «электростатическим слагаемым» энергии присоединения (см. табл. 5). Однако в случае ионов с высоким потенциалом ионизации донорно-акцепторная связь, повидимому, уже играет существенную роль (аквокомплексы меди).

В случае амминокатионов электростатическое слагаемое играет уже меньшую роль, и прочность их зависит от доли ковалентной связи, определяемой в первом приближении потенциалом ионизации. Энергия присоединения аммиака к иону кальция меньше энергии присоединения равного числа молекул воды; в случае Mg^{2+} энергии присоединения аммиака и воды примерно равны; в случае же катионов побочных групп периодической системы амминокатионы оказываются более устойчивыми, чем соответствующие аквокатионы (см. табл. 5).

В случае этилендиаминовых комплексов энергия присоединения изменяется симбатно с энергией присоединения амминокатионов, однако всегда комплексные катионы с этилендиамином оказываются прочнее, чем соответствующие амминокатионы. Повидимому, природа сил комплексобразования в обоих случаях одна и та же.

Ранее нами была рассмотрена энергия присоединения в ряду катионов $[Co(NH_3)_5 X]^{2+}$ [11]. При этом было показано, что энергия присоединения убывает в следующем порядке: $NO_2^- > NCS^- > I^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$.

Наконец, в рассмотренном нами [13] ряду Вернера-Миолати оказалось, что энергия присоединения возрастает по мере увеличения числа нитрогрупп в комплексном ионе, проходит через максимум и убывает при увеличении числа нитрогрупп до шести. В табл. 6 мы приводим значения энергии присоединения для этого ряда комплексных ионов.

Термохимические соотношения в ряду
 $[Co(NH_3)_m(NO_2)_{6-m}]^{m-3}$

Формула иона или молекулы	Энергия присоединения (в ккал)	Энергия образования гидратир. частицы из гидратир. составных частей (в ккал)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$x-724$	$29.9-y'$
$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$	$x-355$	$31.1-y'$
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ транс-изомер		$31.1-y$
цис-изомер	$(x-92)$	$31.3-y$
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$	$x+69$	$25.0-y$
$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	$x-206$	$6.1-y$

Примечания. Теплота образования газообразного иона Co^{3+} обозначена через x ; теплота образования иона Co^{3+} в водном растворе обозначена через y .

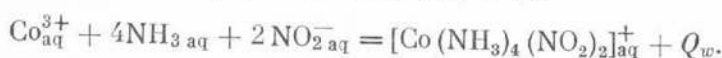
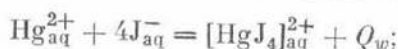
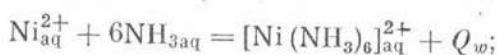
7. Энергетические соотношения при образовании комплексного иона в водном растворе

Изучение энергетики процессов образования комплексных ионов в водном растворе представляет для химии комплексных соединений большой интерес, так как с подобного рода процессами на практике приходится встречаться особенно часто.

Кроме того, во многих случаях в настоящее время невозможно вычислить энергию присоединения из-за отсутствия необходимых данных, но термодимические данные для процесса образования комплексного иона в водном растворе имеются.

Мы рассмотрим теплоту образования комплексного иона в водном растворе из гидратированного центрального иона и гидратированных аддендов — эту величину мы в дальнейшем будем обозначать через Q_w .

В качестве примеров подобных процессов можно привести следующие:



Между величиной Q_w и свободной энергией рассматриваемых процессов существует простая зависимость, выражаемая уравнением:

$$RT \ln K = Q_w + T\Delta S, \quad (9)$$

где K — константа устойчивости комплексного иона, а ΔS — изменение энтропии при рассматриваемых процессах.

А. Ф. Капустинским [31] было показано, что энтропия одноатомного иона в растворе определяется его зарядом и радиусом. Эта же закономерность, повидимому, соблюдается и в случае однотипных комплексных ионов: внутри данного типа ионов энтропия определяется величиной радиуса комплексного иона.

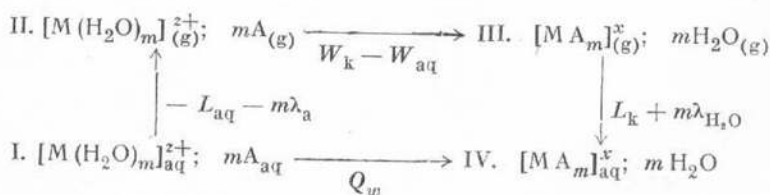
Изменение энтропии при рассматриваемых процессах выражается следующим уравнением:

$$\Delta S = S_k - mS_a - S_M, \quad (10)$$

где S_k , S_a и S_M — энтропии, соответственно, комплексного иона, адденда и иона-комплексобразователя, а m — координационное число.

Для однотипных комплексов (комплексов с одним и тем же числом одних и тех же аддендов) ΔS , повидимому, колеблется в небольших пределах, так как энтропия комплексного иона и энтропия иона-комплексобразователя, исходя из вышеизложенных соображений, должна изменяться симбатно. Следовательно, в случае однотипных комплексных ионов разность между Q_w и свободной энергией сохраняет постоянное значение, и величина Q_w внутри данного ряда характеризует устойчивость комплексных ионов.

Для теоретического анализа величины Q_w рассмотрим следующий термодимический цикл, учитывая то обстоятельство, что центральный ион в водном растворе представляет собой, по сути дела, аквокомплекс:



Отдельные стадии этого цикла представляют собой следующие процессы:

1) аквокатион и адденды переносятся из водного раствора в газовую фазу с затратой теплоты гидратации аквакатиона L_{aq} и теплоты гидратации аддендов $m\lambda_a$;

2) в газообразном состоянии аквокатион разрушается с затратой энергии присоединения W_{aq} и образуется газообразный комплексный ион $[MA_m]^x$ с выделением энергии присоединения W_k ,

3) образовавшийся комплексный ион переносится из газовой фазы в водный раствор с выделением теплоты гидратации L_k , освободившиеся газообразные молекулы H_2O воды конденсируются с выделением теплоты возгонки.

Переход от состояния I к состоянию IV может быть осуществлен непосредственно с выделением теплоты Q_w .

Исходя из рассмотренного цикла, получаем следующее уравнение:

$$Q_w = (W_k - W_{aq}) + (L_k - L_{aq}) + m(\lambda_{H_2O} - \lambda_a). \quad (11)$$

Из этого уравнения следует, что в случае однотипных комплексов величина Q_w определяется в основном разностью между энергиями присоединения данных аддендов и молекул воды.

Так как теплота гидратации центрального иона может быть представлена как сумма энергии присоединения воды к центральному иону и теплоты гидратации аквокатиона, то уравнение (11) может быть записано и в другой форме:

$$Q_w = W_k - L_M + L_k + m(\lambda_{H_2O} - \lambda_a); \quad (12)$$

здесь L_M — теплота гидратации центрального иона.

Выведенные уравнения позволяют подойти к оценке факторов, определяющих устойчивость комплексных ионов в водном растворе.

В тех случаях, когда взаимодействие между комплексообразователем и аддендами может быть сведено к действию электростатических сил, устойчивость однотипных комплексных ионов определяется электростатическими характеристиками центрального иона.

Действительно, фторидные и им подобные комплексы в водном растворе образуют только ионы, характеризующиеся высоким зарядом и малым радиусом (Be^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и т. д.).

Для объяснения тех случаев, при которых главную роль в образовании комплексного иона играют ковалентные связи, необходимо объединить уравнения (12) и (6). При этом получаем следующее уравнение:

$$Q_w = I - L_M - n(E - D) + U_R + L_k + m(\lambda_{H_2O} - \lambda_a). \quad (13)$$

Решающей и поддающейся количественному учету в этом уравнении является рассмотренная нами выше разность между потенциалом ионизации и теплотой гидратации центрального иона. В четвертом разделе было показано значение этой величины для аналитической характеристики ионов, теперь можно проиллюстрировать значение этой величины для характеристики устойчивости комплексов с «ковалентными» аддендами.

В ряду двухзарядных катионов ацидокомплексы с иодидом, тиосульфатом, роданидом и бромидом обнаружены только для тех ионов, у которых эта характеристика превышает 130 ккал. Тиомочевинные комплексы также образуются лишь при превышении этого значения разности между потенциалом ионизации и теплотой гидратации. Аналогичные соот-

ношения можно наблюдать и в рядах однозарядных и трехзарядных ионов.

Наконец, пределы устойчивости промежуточных комплексов, в частности аммиаков, можно определить сочетанием этой характеристики с электростатическими характеристиками ионов. Так, например, двухзарядные аминокатионы в водных растворах образуются при одновременном выполнении двух условий: 1) радиус центрального иона не должен превышать 1,15 Å; 2) разность $I - L_m$ должна быть больше 90 ккал.

8. Факторы, обуславливающие термическую устойчивость комплексных солей

При оценке термической устойчивости твердой комплексной соли обычно пользуются теплотой образования комплексной соли из исходной соли и аддендов. Эту величину мы будем в последующем изложении обозначать через Q_k .

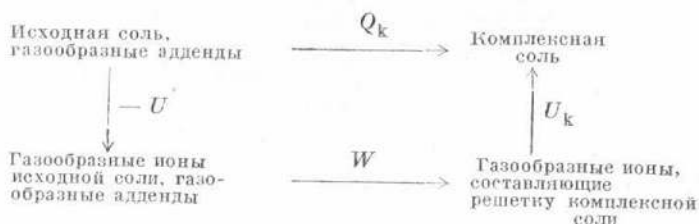
Необходимо, конечно, помнить, что действительной мерой устойчивости комплексной соли может быть только изменение свободной энергии при упомянутом процессе ее образования. Тем не менее величина Q_k внутри данного ряда комплексных соединений может до известной степени характеризовать их устойчивость. В частности, для рассмотренных нами в одном из предыдущих сообщений [25] изоэнтропийных групп реакций соотношение между Q_k и A (изменением свободной энергии) при данной температуре выражается весьма просто:

$$Q_k = A + \text{const}; \quad (14)$$

здесь $\text{const} = T\Delta S$.

Применимость приближенных уравнений Нернста для вычисления теплот образования нескольких сотен аммиаков также указывает на известную простоту соотношений между Q_k и A внутри данного ряда комплексных соединений при заданной температуре.

Для оценки факторов, обуславливающих величину Q_k , рассмотрим следующий термохимический цикл:



Из этого цикла получаем уравнение

$$Q_k = U_k - U + W, \quad (15)$$

из которого следует, что теплота образования кристаллической комплексной соли из газообразных аддендов и исходной соли определяется тремя величинами: энергией решетки комплексной соли U_k , энергией решетки исходной соли U и энергией присоединения W .

Факторы, определяющие величину энергии присоединения, были рассмотрены нами выше. При оценке устойчивости комплексной соли большую роль играет величина энергии решетки исходной соли. Для солей элементов главных групп периодической системы, построенных по ион-

ному типу, ее величина может быть оценена при помощи уравнения Капустинского. Для солей элементов побочных групп системы Менделеева необходим учет влияния значительной доли ковалентной связи на величину энергии решетки. Нами была сделана попытка количественной оценки влияния этого фактора на величину энергии решетки и вычислены наиболее достоверные значения энергии решетки для нескольких десятков солей [28].

Энергия решетки комплексной соли в большинстве случаев может быть вычислена при помощи уравнения Капустинского.

Намеченный путь теоретического расчета термической устойчивости кристаллических комплексных соединений позволяет получить ценные указания для синтеза новых комплексов. До последнего времени предлагались лишь качественные объяснения для различной устойчивости комплексных солей, зависящей от характера ионов, находящихся во внешней сфере. Теперь представляется возможным подойти количественно к учету влияния «внешних» ионов.

В качестве примера подобного рода расчета можно сослаться на произведенное нами вычисление пределов устойчивости гексахлоростаннатов в зависимости от размеров и зарядов ионов, находящихся во внешней сфере [32]. На основании использования данных расчета удалось предсказать и осуществить синтез не описанных в литературе устойчивых гексахлоростаннатов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность А. Ф. Капустинскому за ценные советы, указания и внимание, проявленное к настоящей работе. Выражаю также искреннюю благодарность И. И. Черняеву за внимание, проявленное к настоящей работе.

Поступило в редакцию
20 мая 1949 г.

Ивановский химико-технологический
институт

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг. Дополнения на стр., 67 книги А. Вернера. Новые воззрения в области неорганической химии. Госхимизд. Л., 1936.
2. W. Biltz, H. Grim. Z. f. anorg. Chem. **145**, 63 (1925).
3. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины, вып. 9, 73 (1932).
4. В. А. Плотников и С. И. Якубсон. ЖФХ **12**, 113 (1938).
5. С. И. Якубсон. Вap. Ин-та химии АН УССР **7**, 17 (1940).
6. Bichowsky, Rossini. The thermochemistry of the Chemical Substances 1936.
7. Н. Воробьев. ЖРФХО **28**, 458 (1896).
8. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. Докторская диссертация, ИОНХ АН СССР, 1948.
9. Сборник речей и докладов, посвященных памяти Л. А. Чугаева. Л., 1924.
10. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, ОХН, 453 (1947).
11. К. Б. Яцимирский и Л. Л. Панкова. ЖОХ **18**, вып. 12, 2052 (1948).
12. К. Б. Яцимирский и Л. Л. Панкова. ЖОХ **19**, вып. 4, 612 (1949).
13. К. Б. Яцимирский и Л. Л. Панкова. ЖОХ **19**, вып. 4, 617 (1949).
14. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева. Термохимия аквосолей марганца. ДАН СССР **69**, 381 (1949).
15. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. III, Л., 1937.
16. К. Б. Яцимирский. ЖОХ **17**, вып. 11, 2019 (1947).
17. А. Ф. Капустинский. ЖОХ **13**, вып. 7—8, 497 (1943).
18. G. Böttker-Naess u. O. Hassel. Zbl. I, 3404 (1933); II, 3391 (1933); I, 344 (1934); I, 1247 (1934).
19. O. Hassel u. H. Krigstadt. Z. f. anorg. Chem. **209**, 281 (1932).
20. А. Ф. Капустинский. ЖФХ **5**, 73 (1934).
21. К. Б. Яцимирский. ДАН СССР, **58**, 1407 (1947).
22. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 398 (1948).
23. H. Lescœur. Ann. Chim. phys. **25**, 423 (1892).
24. К. П. Мищенко. Доклад, прочитанный на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений. Л., 1948.

25. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский. ЖФХ 22, 1271 (1948).
 26. Ю. Ходаков. Элементы электростатической химии. Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
 27. D. Eley a. M. Evans. Trans. Far. Soc. 34, 1093 (1938).
 28. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 590 (1948).
 29. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, М.—Л., 1945.
 30. В. В. Лебединский. Частное сообщение.
 31. А. Ф. Капустинский. ДАН СССР 32, 59 (1942).
 32. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 263 (1948).
-