

А. К. БАБКО

ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИСТЕМЕ ИОН МЕТАЛЛА —  
ПИРИДИН — САЛИЦИЛАТ\*

Изучение равновесий комплексообразования в растворе позволяет установить состав, условия образования и главные свойства ряда соединений, которые иногда не удается выделить в твердом виде. Изучение равновесий в растворе позволяет характеризовать многие типичные свойства комплексных групп более определенно, чем это можно сделать посредством выделения соединений в твердом виде. Кроме того, при изучении равновесий в растворе можно определить прочность комплекса, что важно для практического применения комплексных соединений.

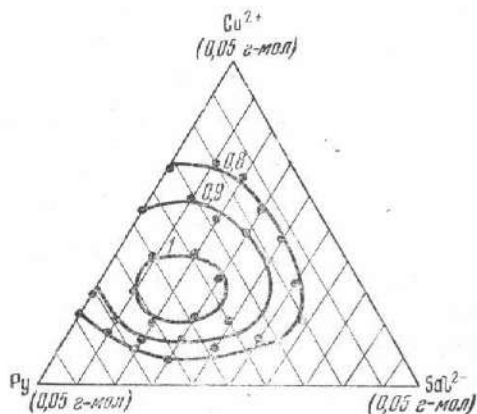
Метод изучения равновесий (физико-химический анализ) систем, образующих комплексы в растворе, ранее применялся только для более простых случаев. Имеется удовлетворительно разработанная методика исследования комплексов, состоящих из двух компонентов: центрального иона и координированного иона. Представляет интерес изучение тройных систем, где третий компонент так или иначе реагирует с центральным или с координированным ионом комплекса. К этой группе систем относится ряд практически важных случаев. Так, например, состав и прочность виннокислых, лимоннокислых и тому подобных комплексов металлов зависит от концентрации третьего компонента — водородного иона. Имеется также много случаев, когда в растворе находятся два различных иона, которые оба могут давать комплексные группы с третьим ионом. Таковы, например, системы: ион железа — роданид — фторид или кремниевая кислота — фторид — борная кислота и др. В этих случаях взаимодействие комплекса XY с третьим компонентом Z идет обычно по следующей схеме:



Если энергия связи между X и Z больше, чем энергия связи между X и Y, тогда при достаточном количестве Z комплекс XY исчезает, образуется новый комплекс XZ, а компонент Y выделяется в виде свободного иона (или молекулы). Та или другая степень сдвига равновесия зависит от соотношения констант диссоциации  $K_{XY}$  и  $K_{XZ}$ , а также от концентраций Y и Z. Однако более подробное исследование таких равновесий между тремя компонентами показывает, что в некоторых случаях равновесие имеет другой характер. В некоторых случаях третий компонент Z не вытесняет Y из координационной сферы, а присоединяется, причем образуется тройной комплекс XYZ. В литературе описано несколько таких комплексов. Однако более подробно такие равновесия не изучались.

\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 24 мая 1950 г. на вечернем заседании.

Изучение равновесий в растворе с образованием комплекса из трех компонентов представляет интерес для химии комплексных соединений и для практического применения комплексных соединений в аналитической химии. Ниже излагаются некоторые результаты изучения равновесий в тройной системе: ион металла — пиридин — салицилат. Тройной комплекс в системе ион меди — пиридин (Py) — салицилат-ион ( $\text{Sal}^{2-}$ ) изучен ранее более подробно. Соединение  $\text{CuPy}_2\text{Sal}$  имеет значительно ббльшую интенсивность окраски, чем соответствующие двойные комплексы  $\text{CuPy}_2^{2+}$  и  $\text{CuSal}$ . Эти двойные комплексы не экстрагируются хлороформом и другими органическими растворителями, в то время как тройной комплекс  $\text{CuPy}_2\text{Sal}$  экстрагируется хлороформом, образуя интенсивно окрашенный раствор. Ион трехвалентного железа в водных растворах вообще не образует комплексов с пиридином; пиридин осаждает гидроокись железа. Между тем при известных условиях в присутствии салицилата образуется комплекс  $\text{FePyHSal}_2$ , который экстрагируется хлороформом. Ряд других ионов, как, например, свинец, не образует подобных комплексов, и, таким образом, имеется возможность нового метода разделения металлов.



Фиг. 1. Линии одинаковой оптической плотности в системе ион меди — пиридин — салицилат

Применение физико-химического анализа для изучения равновесий при образовании тройных комплексов представляется в основных чертах следующим образом. Общий состав системы изображается тетраэдром, так как в системе имеется 4 компонента ( $\text{Me}^{n+}$ , Py,  $\text{Sal}^{2-}$ , растворитель). Наиболее характерные свойства системы можно получить при исследовании разреза этого тетраэдра по плоскости, параллельной основанию:  $\text{Me}^{n+}$ , Py,  $\text{Sal}^{2-}$ . Этот разрез соответствует смеси эквимолекулярных растворов трех компонентов в различных соотношениях, но при постоянной сумме объемов (фиг. 1). При этих условиях получается треугольник составов, где в каждой точке сумма концентраций трех компонентов постоянна. В качестве свойства системы изучалось светопоглощение растворов при соответствующих длинах волн света [1]. На основании определения оптической плотности отдельных смесей на треугольнике состава отмечен ряд точек с одинаковой оптической плотностью. Эти точки соединены линиями, причем получаются линии изохром. Из приведенных на фиг. 1 данных видно, что в системе образуется интенсивно окрашенное соединение состава  $\text{CuPy}_2\text{Sal}$ .

#### УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

В системе  $\text{Cu}^{2+}$  — Py —  $\text{Sal}^{2-}$  в общем имеется три двойных соединения ( $\text{CuPy}_2^{2+}$ ,  $\text{CuSal}$  и  $\text{CuSal}_2^{2-}$ ) и по крайней мере одно тройное соединение, которое может диссоциировать по трем различным уравнениям:

- а)  $\text{CuPy}_2\text{Sal} \rightleftharpoons \text{CuPy}_2^{2+} + \text{Sal}^{2-}$ ;
- б)  $\text{CuPy}_2\text{Sal} \rightleftharpoons \text{CuSal} + 2\text{Py}$ ;
- в)  $\text{CuPy}_2\text{Sal} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Py} + \text{Sal}^{2-}$ .

Вместе с равновесиями диссоциации названных выше двойных комплексов получается шесть возможных равновесных систем. К ним можно еще добавить следующие равновесия:  $2\text{H}^+ + \text{Sal}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Sal}$ , далее  $\text{Py} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PyH}^+$  и др. Очевидно полное изучение всех возможных в системе равновесий было бы слишком сложным; кроме того, ввиду сложности результаты исследования потеряли бы практический интерес. Для практического применения тройных комплексов, а также для химии комплексных соединений представляет интерес следующий основной вопрос: влияет ли введение нового адденда в координационную сферу на энергию связи центрального иона с первым аддендом. В данном примере ( $\text{CuPy}_2\text{Sal}$ ) было интересно сравнить энергию связи  $\text{Cu}^{2+} - \text{Py}$  с энергией связи  $\text{CuSal} - \text{Py}$ , а также сравнить соответствующие величины для связей  $\text{Cu}^{2+} - \text{Sal}^{2-}$  и  $\text{CuPy}_2^{2+} - \text{Sal}^{2-}$ . Свободная энергия реакции, как известно, связана с величиной константы диссоциации ( $\Delta = -RT \ln K$ ); последняя (для комплексов) численно равна такой концентрации свободного координированного иона, при которой центральный ион наполовину связан в данный комплекс. Таким образом, было необходимо экспериментально определить ход образования пиридинового комплекса меди и сравнить его с ходом образования тройного комплекса из  $\text{CuSal}$  и пиридина. Аналогично было необходимо сравнить ход образования салицилатного комплекса меди с ходом образования тройного комплекса из  $\text{CuPy}_2^{2+}$  и салицилата. Все четыре названных компонента ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuPy}_2^{2+}$ ,  $\text{CuSal}$  и  $\text{CuPy}_2\text{Sal}$ ) имеют различные спектры поглощения, поэтому определение соответствующих условий равновесия было удобно выполнить оптическим методом. Опуская подробности эксперимента, приведем основные выводы.

Образование пиридинового комплекса меди идет в заметной степени при изменении концентрации пиридина от 0,04 до 0,1 мол/л. Константа диссоциации комплекса  $\text{CuPy}_2^{2+}$  найдена равной  $8 \cdot 10^{-3}$ .

Константа диссоциации салицилатного комплекса меди  $\text{CuSal}$  определена нами ранее и равна  $2,3 \cdot 10^{-11}$ , т. е. салицилатный комплекс меди значительно прочнее, чем пиридиновый. Если бы присоединение салицилата сопровождалось вытеснением пиридина из координационной сферы, тогда образование пиридинового комплекса было бы возможным только при значительном избытке пиридина. Соответствующие расчеты (с учетом влияния рН) показывают, что присоединение пиридина к салицилатному комплексу меди было бы возможным только при избытке пиридина, в шесть (или более) раз большем по сравнению с тем, что требуется для присоединения пиридина к свободному иону меди. Иначе говоря, если бы молекулам пиридина было необходимо не просто присоединяться к ионам меди (или вытеснять диполи воды), если бы пиридину приходилось вытеснять анион салицилата из координационной сферы, то потребовалось бы повышение концентрации пиридина по меньшей мере в шесть раз. Экспериментально найдено, что образование тройного комплекса из  $\text{CuSal}$  и  $\text{Py}$  идет точно так же, как образование двойного из  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Py}$ . Таким образом, условия внедрения пиридина в координационную сферу иона меди совершенно одинаковы, независимо от того, встречается ли пиридин со свободными (гидратированными) ионами меди или с ионами меди, которые уже частично связаны довольно прочными силами с анионом салицилата.

Этот результат оказался довольно странным, и поэтому результаты были проверены измерениями в двух различных участках спектра. Наблюдения в длинноволновой части спектра дают возможность точно следить за внедрением пиридина в координационную сферу, хотя при этом получаются менее точные данные относительно поведения иона салицилата (вытеснение его или участие его в образовании тройного комплекса). Наблюдения в коротковолновой части позволяли, наоборот, точно

констатировать образование тройного комплекса (а не двойного  $\text{CuPy}_2^{2+}$ ).

Сопоставление этих данных приводит к аналогичным выводам относительно связей  $\text{Cu}^{2+} - \text{Sal}^{2-}$  и  $\text{CuPy}_2^{2+} - \text{Sal}^{2-}$ . Независимо от того, встречаются ли ионы салицилата со свободными (гидратированными) ионами меди или с ионами меди, связанными в пиридиновый комплекс, присоединение салицилата идет при одних и тех же условиях. Даже очень большой (600-кратный по сравнению с салицилатом) избыток пиридина не приводит к вытеснению салицилата из координационной сферы — всегда образуется только тройной комплекс медь — пиридин — салицилат.

Совершенно другие соотношения наблюдаются для равновесия пиридина с комплексом меди, содержащим 2 иона салициловой кислоты. Если четыре координационных места иона меди заняты двумя анионами салицилата

$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}^-$ , тогда реакция идет не по типу образования тройного комплекса, а по типу вытеснения одного адленда другим из координационной сферы. В соответствии с величинами энергии химической связи  $\text{Cu}^{2+} - \text{Py}$  и  $\text{Cu}^{2+} - \text{Sal}^{2-}$  салицилат более прочно связывается с медью, легко вытесняет пиридин, и, наоборот, даже большой избыток пиридина не вытесняет салицилата. Некоторые отклонения от этого характера равновесия наблюдаются только в очень концентрированных растворах.

#### СИСТЕМА $\text{Fe}^{3+} - \text{Py} - \text{Sal}^{2-}$

В прежних работах было показано, что ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует с анионами салициловой кислоты комплексные соединения  $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{COO}^- \end{array})_n \text{Fe}$ , где

$n$  равно от 1 до 3. По аналогии с предыдущим можно было ожидать, что комплексный анион  $\text{FeSal}_3^{3-}$  (где шесть мест в координационной сфере заняты салицилатом) не будет реагировать с пиридином. Опыт подтверждает этот вывод. Также нет признаков образования тройного комплекса из пиридина и моносалицилата  $\text{FeSal}^+$ . Этот последний комплекс устойчив только в довольно кислой среде (pH от 1 до 3). В этих условиях пиридин сам находится в растворе не в свободном виде, а только в виде соли (катиона пиридиния), т. е. связан с  $\text{H}^+$ -ионом. При повышении pH в отсутствие избытка салицилата образуется основная соль или гидроксид железа, т. е. железо присоединяет  $\text{OH}^-$ -ионы. Известно, что связь  $\text{Fe}^{3+} - \text{OH}^-$  значительно сильнее связи  $\text{Fe}^{3+} - \text{Py}$  (или  $\text{Fe}^{3+} - \text{NH}_3$ ); это и объясняет отсутствие (неустойчивость) пиридиновых (или аммиачных) комплексов железа в водных растворах.

Если в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{салицилат}$  уменьшать кислотность до  $\text{pH} > 3$ , то при избытке салицилата образуется комплексный дисалицилат  $\text{FeSal}_2^-$ . Этот последний проявляет способность связывать пиридин, образуя тройной комплекс  $\text{PyHFeSal}_2$ . Соединение это менее прочно, чем соответствующее соединение меди, и образуется только при значительно большей концентрации пиридина (0,2—0,5 мол/л). Одно из самых характерных свойств этого соединения — его растворимость в органических растворителях, особенно в хлороформе.

В отношении влияния растворителя представляют интерес некоторые сравнения в ряду близких по составу растворителей. В ряду растворителей, близких по химической природе, близких по величине диэлектрической постоянной и дипольного момента, а именно:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,

растворимость очень резко возрастает для хлороформа и падает для  $CCl_4$  и для  $C_2H_4Cl_2$ .

Дальнейшее изучение образования тройных комплексов показало, что другие металлы (Ni, Co и т. д.) также способны к образованию тройных комплексов, интенсивно окрашенных и растворимых в органических растворителях.

### ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Тройные комплексы по ряду свойств подобны внутрикислеческим соединениям, которые, как известно, являются часто ценными аналитическими реактивами. В связи с этим представляло интерес изучение влияния некоторых функциональных групп, введенных в молекулу салициловой кислоты, на свойства тройных комплексов. Опуская подробности опытов и многие детали специального характера, можно назвать следующие свойства некоторых групп комплексов.

Применение сульфосалициловой кислоты вместо салициловой показывает следующие результаты: также образуются тройные комплексы. Обычно они характеризуются такой же интенсивной окраской. Главное отличие их от комплексов салициловой кислоты заключается в нерастворимости в органических растворителях. Это соответствует обычной характеристике аналитических реактивов, где, как известно, введение сульфогруппы повышает растворимость комплексов в воде. Таким образом, отношение величин растворимости в воде и в органическом растворителе резко изменяется. Однако не всегда зависимости изменяются так просто. Применение нитросалициловой кислоты (вместо салициловой) также приводит к образованию тройных комплексов. При этом оказалось, что нитросалициловая кислота дает комплексы, которые часто значительно менее растворимы в воде и могут применяться для осаждения некоторых ионов. По трудно объяснимым причинам, несмотря на уменьшение растворимости в воде, совсем не наблюдается увеличения растворимости в органических растворителях.

Можно еще отметить, что при одинаковой концентрации прочность комплексов с различными производными салициловой кислоты приблизительно одинакова, т. е. не наблюдается существенного вытеснения одного аниона другим. Аминосалициловая кислота не представляет исключений, даже в случае комплексов с такими катионами, как медь или никель; таким образом, аминогруппа, по видимому, не принимает участия в реакции.

### ВЫВОДЫ

Изучены некоторые реакции комплексообразования в системах, состоящих из одного центрального атома и двух различных координируемых групп. Для изучения таких реакций применен принцип физико-химического анализа растворов.

Изучение диаграммы свойств тройной системы  $Cu^{2+} - Py - Sal^{2-}$  дало возможность, по характеру изохром, определить состав тройного комплекса.

Было изучено равновесие образования тройных комплексов для выяснения влияния присутствия одного из аддендов в координационной сфере на энергию связи центрального атома с другим аддендом. Для изученных случаев было найдено, что при наличии свободных мест в координационной сфере взаимного влияния аддендов на связь металла с другим аддендом не наблюдается. Если же координационная сфера заполнена, тогда образование тройных комплексов не наблюдается, а идет обычная реакция

вытеснения, причем результат этой реакции зависит от соотношения констант диссоциации.

Показано, что ион трехвалентного железа дает окрашенный и растворимый в органических растворителях тройной комплекс  $\text{PyHFeSal}_3$ , хотя, как известно, двойного комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  с пиридином в водных растворах не существует.

Изучено образование тройных комплексов с некоторыми производными салициловой кислоты. Эти данные позволяют сделать вывод относительно изменения прочности и других свойств комплексов при введении некоторых функциональных групп.

Институт общей и неорганической химии АН УССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко. ЖОХ, 1948, 18, 1904.