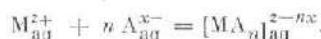


К. Б. ЯЦМИРСКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ\*

Для химика, изучающего комплексные соединения, очень важно знать изменение основных термодинамических функций при комплексообразовании, так как они, и в первую очередь термодинамический потенциал, характеризуют устойчивость данного комплекса. Знание же основных закономерностей, связывающих термодинамические функции с определенными характеристиками комплексообразователей и аддендов, открывает пути к синтезу новых соединений.

Мы ограничимся здесь рассмотрением реакций комплексообразования, изображаемых общей схемой



При этом процессе изменяются энталпия  $\Delta H$ , термодинамический потенциал  $\Delta Z$  и энтропия  $\Delta S$ . Изменение этих функций связано простейшими соотношениями с тепловым эффектом ( $Q_p$ ) образования комплексного соединения  $[\text{MA}_n]^{z-nx}$  и его константой неустойчивости ( $K$ ):

$$\Delta H = -Q_p; \quad (1)$$

$$\Delta Z = RT \ln K; \quad (2)$$

$$-RT \ln K = Q_p + T\Delta S. \quad (3)$$

В настоящее время константы неустойчивости измерены для нескольких сотен комплексных соединений разнообразного типа. Значительно меньше имеется данных по тепловым эффектам образования комплексов в растворах. До последнего времени мы располагали почти исключительно цифрами Томсена, Бертело и его школы. Лишь за последние годы нами совместно с сотрудниками получен ряд новых данных по теплотам образования комплексных соединений в водных растворах. Наконец, данные по изменению энтропии при рассматриваемых процессах практически отсутствуют. Данные Кинга [1] являются весьма грубыми и неточными, так как он не измерял тепловых эффектов в калориметре, а вычислял их косвенным путем.

Между тем очень важно знать, как изменяется энтропия при рассматриваемых процессах, потому что при наличии подобного рода сведений можно будет вычислять константы неустойчивости комплексных соединений из термохимических данных, и наоборот. Кроме того, можно думать,

\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 26 мая 1950 г. на утреннем заседании.

что между изменением энтропии и основными характеристиками образующегося комплекса должна существовать непосредственная связь.

Прежде всего мы рассмотрим некоторые теоретические соображения относительно изменения энтропии в случае реакций комплексообразования. При указанном выше процессе изменение энтропии  $\Delta S$  выражается таким уравнением:

$$\Delta S = S_{\text{K}} - S_{\text{M}} - nS_{\text{a}}, \quad (4)$$

где  $S_{\text{K}}$ ,  $S_{\text{M}}$  и  $S_{\text{a}}$  — энтропии в водном растворе, соответственно, комплексного соединения, центрального иона и аддента.

Реакции образования комплексных ионов с одним и тем же числом одних и тех же аддентов и одинаковым зарядом центральных ионов мы будем называть однотипными. Так, например, однотипными будут реакции образования тетрамминионов двухзарядных ионов, комплексов типа  $\text{MX}_4^{2-}$ ,  $\text{MX}_3^-$  и т. д. Уравнение (4) в этом случае упрощается:

$$\Delta S = S_{\text{K}} - S_{\text{a}} + \text{const.} \quad (5)$$

А. Ф. Каустинский [2] показал, что энтропия одноатомного катиона определяется его зарядом и радиусом, увеличиваясь с увеличением последнего. Нами [3] было показано, что и энтропия многоатомных ионов подчиняется этому правилу. С увеличением радиуса центрального иона увеличивается радиус и комплексного иона. В связи с этим энтропии обоих ионов изменяются симбатно, а их разность остается приблизительно постоянной.

Таким образом, для однотипных реакций

$$\Delta S \approx \text{const.}$$

а при одной и той же температуре (например, при  $T = 298^\circ \text{ K}$ )

$$-RT \ln K \approx Q_p + \text{const.} \quad (6)$$

Между изменением термодинамического потенциала и энталпии в случае однотипных реакций комплексообразования в водных растворах должно существовать простое соотношение, а именно: разность между этими величинами должна быть постоянной.

В табл. 1 мы приводим важнейшие термодинамические характеристики всех тех реакций, для которых известны тепловой эффект и изменение термодинамического потенциала. Сопоставление изменения энтропии при реакциях образования  $\text{MCl}_2$  и  $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$  указывает на соблюдение правила постоянства изменения энтропии в случае однотипных реакций.

Обращает внимание то, что образование комплексов с одними и теми же аддентами сопровождается однотипным изменением энтропии. Так, например, образование хлоридных комплексов сопровождается некоторым увеличением энтропии; при образовании комплексных бромидов энтропия почти не изменяется, образование же комплексных иодидов и цианидов связано с некоторым уменьшением энтропии.

Используя данные, приведенные в табл. 1, мы вычислили энтропию для образования ряда комплексных молекул и ионов в водных растворах. Сводка этих данных приводится в табл. 2.

До сих пор в литературе приводилось значение для энтропии лишь одного комплексного иона, а, именно, для  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [11]; здесь мы приводим значения энтропии 10 комплексных ионов и молекул. Эти данные, в связи с явной их ограниченностью, не могут быть использованы для каких-либо широких обобщений. Тем не менее обращает внимание то, что энтропии рассматриваемых здесь комплексных ионов сравнительно мало

Таблица 1

**Термодинамические константы для реакций образования комплексных галогенидов и цианидов в водных растворах**

Комплексные ионы и молекулы	$\Delta H$	$\Delta Z$	$\Delta S$
$HgCl_4^{2-}$	-13,5 [4]	-20,3 [5]	23
$HgCl_3^-$	-13,0 [4]	-19,0 [5]	20
$HgCl_2$	-12,3 [6]	-17,4 [6]	17
$CdCl_2$	1,6 [7]	-3,5 [8]	17
$HgBr_4^{2-}$	-28,7 [4]	-28,6 [9]	0
$HgBr_3^-$	-26,5 [4]	-26,8 [9]	2
$HgBr_2$	-22,5 [6]	-23,6 [9]	4
$CdBr_2$	~0	-4 [8]	-
$HgJ_4^{2-}$	-43,5 [4]	-41,3 [10]	-7
$Hg(CN)_4^{2-}$	-59,5 [6]	-56,3 [10]	-10
$Zn(CN)_4^{2-}$	-24,7 [6]	-22,7 [10]	-7

Таблица 2

**Энтропия комплексных ионов и молекул в водных растворах**

Комплексные ионы и молекулы	Энтропия	Комплексные ионы и молекулы	Энтропия
$HgCl_4^{2-}$	70	$HgCl_3^-$	54
$HgBr_4^{2-}$	72	$HgBr_3^-$	53
$Hg(CN)_4^{2-}$	83	$HgCl_2$	38
$HgJ_4^{2-}$	87	$HgBr_2$	37
$Zn(CN)_4^{2-}$	67	$CdCl_2$	29

изменяется внутри группы частиц с одинаковым зарядом. Энтропия ионов типа  $MX_4^{2-}$  колеблется в пределах 67—87 кал/град; энтропия ионов типа  $MX_3^-$  равна примерно 55 кал/град; еще меньшие значения принимает энтропия для электропейтрайльных частиц типа  $MX_2$ .

Высказанное нами выше положение о приблизительном постоянстве изменения энтропии при однотипных реакциях комплексообразования приводит к некоторым интересным следствиям. Прежде всего внутри данной группы однотипных реакций тепловой эффект может служить мерой прочности соответствующих комплексов, а при наличии данных для  $\Delta Z$  одной или нескольких реакций можно вычислять константу неустойчивости по величине теплового эффекта. К сожалению, в настоящее время в литературе приводится значительно меньше более просто измеряемых

термохимических величин, чем более сложно определяемых констант неустойчивости.

Термохимические данные могут быть использованы также для контроля и критической оценки упоминаемых в литературе данных по константам неустойчивости некоторых комплексных ионов. Так, например, тепловой эффект образования  $\text{CuCl}_2$  из ионов может быть оценен, на основании измерения теплот разбавления [12], равным примерно 2 ккал, т. е. теплота образования этой молекулы меньше, чем  $\text{CdCl}_2$ , и если при ее образовании сохраняются те же численные соотношения, что и в случае других молекул, то  $\Delta Z \approx -3$  ккал.

По данным Рилем и сотрудников [8], здесь  $\Delta Z = -6$  ккал, по данным А. К. Бабко [13],  $\Delta Z = -4$  ккал и, наконец, по данным Биррума [14],  $\Delta Z = -1$  ккал. Вышеприведенный расчет показывает, что данные Бабко и Биррума наиболее близки к истинному значению  $\Delta Z$ , а константа неустойчивости в данном случае имеет значение порядка 0,01. Данные Рилем, повидимому, не соответствуют действительности.

Высказанное выше правило можно использовать также для оценки тепловых эффектов в рядах однотипных реакций и критической проверки упоминаемых в литературе данных. В качестве примера рассмотрим тепловые эффекты образования  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{PbJ}_4^{2-}$ .

Тепловой эффект для  $\text{CdCl}_2$  оценил Кинг [4], измеряя константу неустойчивости этого соединения при нескольких температурах и применяя уравнение Вант-Гоффа. Значение, полученное Кингом ( $\Delta H = -1,1$  ккал), находится в противоречии не только со значением, оцениваемым на основании формулированного здесь правила, но и со значением, полученным опытным путем [7].

Точно так же И. А. Коршунов и его сотрудники [16, 17], получившие различными путями константу неустойчивости  $\text{PbJ}_4^{2-}$ , приводят, повидимому, ошибочное значение для теплоты образования  $\text{PbJ}_4^{2-}$  из ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{J}^-$  в водном растворе. Они оценили эту величину, исходя из величины констант неустойчивости при различных температурах по уравнению Вант-Гоффа и получили  $Q_p = 59$  ккал. Мы оцениваем здесь величину  $Q_p$  в 10—12 ккал.

Мы полагаем, что плодотворность полного термодинамического изучения процессов комплексообразования достаточно убедительно подтверждается приведенными примерами.

Для синтеза новых комплексных соединений и предсказания самой возможности их существования необходимо попытаться найти связь между термодинамическими константами реакции и характеристиками комплексообразователей и аддендов.

В качестве основной термодинамической константы процесса комплексообразования в водном растворе мы выберем изменение термодинамического потенциала в связи с тем, что эта величина изучена для большого числа реакций комплексообразования.

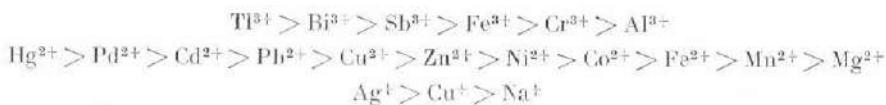
В одной из предыдущих работ [15] мы указывали на двойственный характер ионов: с одной стороны, они являются электрически заряженными частицами, характеризующимися определенной величиной заряда и радиуса, с другой стороны, они являются центрами для присоединения электронов с образованием координативных связей.

Способность к образованию координативных ковалентных связей по нашему мнению определяется в первом приближении разностью между потенциалом ионизации металла (электронным средством иона) и теплотой гидратации иона. Эту разность мы называем ковалентной характеристикой иона. Для образования таких «ковалентных» комплексных

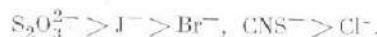
соединений существенно важны способность аддендов к образованию донорноакцепторных связей, их потенциал ионизации (электронное средство атомов), а также их энергия гидратации. При равных потенциалах ионизации или равном электронном средстве наиболее прочные комплексные соединения этого типа образуют крупные частицы, так как они характеризуются минимальной энергией гидратации.

Характерной особенностью рассматриваемых «ковалентных» комплексов является возможность расположения в определенные ряды по убывающей устойчивости. Эти ряды обычно совпадают с рядами комплексных соединений, построенными по убыванию ковалентных характеристик частиц, их составляющих.

Приводим ряды, составленные по убывающей устойчивости комплексных соединений для наиболее изученных катионов:



и для наиболее изученных анионов:



Данные, подтверждающие справедливость сделанных здесь выводов, приводятся в табл. 3 и 4.

Ряд анионов, расположенных по убывающей устойчивости образуемых ими комплексных соединений, совпадает с рядом, найденным Д. И. Рябчиковым [18] для комплексов платины. В некоторых случаях (цинк, железо) происходит своеобразное «обращение» этого ряда. Подобного рода обращение не является случайным, оно всегда наблюдается там, где комплексные соединения этой группы оказываются наименее устойчивыми, и там, где электростатические характеристики ионов начинают играть существенную роль; радиусы же ионов галогенидов возрастают, как известно, от фтора к иоду.

Ряды ионов, расположенных по убывающей устойчивости образуемых ими комплексов, могут быть широко использованы при синтезе новых соединений, а также при оценке устойчивости уже известных комплексных ионов. Так, например, можно с известной долей уверенности утверждать наличие роданидных комплексных соединений свинца и меди, так как подобного рода комплексы существуют для ртути и по устойчивости приближаются к бромидным. Существуют они, повидимому, и для кадмия.

Поставленными нами опытами не только подтверждено существование свинцовороданидных комплексов, но и измерена соответствующая константа неустойчивости [22].

В некоторых случаях представляется возможность оценить с достаточно большой степенью точности значения свободных энергий, а, следовательно, констант неустойчивости для тех комплексных соединений, которые еще не известны. В качестве примера можно указать на тиосульфатные комплексы свинца. Так как эти комплексные соединения должны быть более устойчивыми, чем соответствующие иодидные комплексы, но менее устойчивы по сравнению с тиосульфатными комплексными соединениями кадмия, то значение  $\Delta Z$  должно было находиться в интервале между  $-8.4$  и  $-9.5$  ккал. На основании серии измерений растворимости  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  в растворе тиосульфата натрия мы нашли для  $\Delta Z$  значение, равное  $-8.6$  ккал [22], т. е. находящееся в пределах, указанных выше.

Таблица 3

Изменение термодинамического потенциала  $\Delta Z$  при образовании комплексных ионов в водных растворах

Ионы-комплексообразователи	Ковалентные характеристики ионов	Типы комплексов			
		$MCl_3^{2-}$	$MBr_3^{2-}$	$MJ_3^{2-}$	$M(S_2O_3)^{4-}$
Hg <sup>2+</sup>	229	-19,0 [5]	-26,8 [9]	-41,3 [10]	-
Cd <sup>2+</sup>	159	-3,7 [8]	-4,6 [8]	-8,4 [8,19]	-9,5 [19,20]
Pb <sup>2+</sup>	156	-1,9 [21]	-3 [22]	-8,4 [16,17]	-8,6 [22]
Cu <sup>2+</sup>	137	~-2	-	-	-
Zn <sup>2+</sup>	136	-0,2 [23]	1,4 [23]	2 [23]	<0

Таблица 4

Изменение термодинамического потенциала  $\Delta Z$  при образовании комплексных ионов в водных растворах

Ионы-комплексообразователи	Ковалентные характеристики ионов	Типы комплексов	
		$MCl^{2-}$	$MBr^{2-}$
Tl <sup>3+</sup>	290	-11,0 [24]	-13,2 [24]
Bi <sup>3+</sup>	290	-2,8 [13]	-5,9 [13]
Fe <sup>3+</sup>	197	-0,85 [25]	0,4 [25]
Cr <sup>3+</sup>	151	>0	-

Рассмотренное здесь правило рядов для ковалентных комплексов может быть в будущем широко использовано для контроля данных по устойчивости комплексных соединений.

Наконец, в некоторых случаях сам факт расположения комплексов с малозученными аддендами в вышеуказанный ряд устойчивости может указывать на приближающийся к ковалентному тип химической связи внутри комплексных ионов.

Устойчивость комплексных ионов с типом связи, приближающимся к ионному, подчиняется другим закономерностям: их устойчивость определяется зарядами и радиусами центральных ионов. Типичными «электростатическими» комплексами являются комплексные фториды. Среди двухзарядных ионов только ион бериллия образует комплексы с  $F^-$ , характеризующиеся высокой устойчивостью [26]. Ион бериллия является, как известно, наименьшим из двухзарядных ионов (радиус его составляет 0,34 Å). Среди однозарядных ионов координирует фтор-ионы только протон, являющийся вообще ионом минимальных размеров. То же правило соблюдается и среди трех- и четырехзарядных ионов, для которых фторидные комплексы, в связи с высоким зарядом, и более распространены и более устойчивы.

На наибольшие трудности при объяснении различной устойчивости мы наталкиваемся в случае комплексов с промежуточными типами связи.

Здесь наиболее резко проявляется двойственная природа ионов. Устойчивость комплексов в этом случае определяется как электростатическими характеристиками ионов (зарядами и радиусами), так и ковалентными (разность между потенциалами ионизации и теплотами гидратации).

Роль каждой из этих характеристик всецело определяется природой аддента. Построить ряды ионов по убывающей устойчивости комплексов в этом случае невозможно. Можно лишь приближенно расположить катионы в определенные ряды для определенной группы аддендов, близких между собой по природе.

Данные, приведенные в табл. 5, показывают, что для многих азотсодержащих аддендов такой ряд для двухзарядных ионов имеет следующий вид:  $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ . Этот ряд отличается от приведенного выше для ковалентных комплексов тем, что ионы с небольшими радиусами ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и т. д.) вклинились между ионами со значительными радиусами.

Таблица 5

Изменение термодинамического потенциала  $\Delta Z$  при образовании промежуточных комплексных ионов в водном растворе

Ионы-комплексообразователи	Типы комплексных ионов				
	$MEN_2^{2+*}$	$M(NH_3CH_2COO)_3^-$	$MA^{2+**}$	$M(C_2O_4)_2^{2-}$	$M(NH_3)_4^{2+}$
$Hg^{2+}$	—	—	-31 [28]	—	-26,2 [27]
$Cu^{2+}$	-26,6 [29]	-23 [8]	-25,6 [28]	-14,1 [30]	-17,2 [27]
$Ni^{2+}$	-48,7 [29]	—	-19,8 [28]	—	-10,8 [27]
$Zn^{2+}$	-14,1 [29]	-16,5 [19]	-19,8 [28]	-10,0 [31]	-12,9 [27]
$Co^{2+}$	-14,6 [27]	—	-17,4 [28]	—	-7,5 [27]
$Cd^{2+}$	-43,6 [29]	-15 [8]	-16,7 [28]	-7,9 [31]	-9,7 [27]
$Fe^{2+}$	-10,2 [27]	—	-11,7 [28]	—	—
$Mn^{2+}$	-6,5 [27]	—	-7,9 [28]	-7,3 [32]	—
$Mg^{2+}$	—	—	—	—	1,4 [27]

\* Еп — этилендиамин; \*\* А — триаминоэтиламин.

Можно думать также, что в аммиачных комплексных соединениях химическая связь ближе подходит к ковалентному типу, чем в случае этилендиаминовых и им подобных комплексов, так как в ряду устойчивости аммиачных комплексных соединений происходят перестановки в пользу катионов с более высокими ковалентными характеристиками (никель и цинк, кобальт и кадмий здесь как бы меняются местами).

Задача систематизации и толкования термодинамических данных на основе использования основных энергетических характеристик ионов еще далеко не разрешена, но сделанные нами первые шаги в этом направлении показывают плодотворность такого подхода к решению вопроса о стабильности комплексных соединений самой разнообразной природы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. King. J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 319.
2. А. Ф. Капустинский. Acta physicochimica, 1941, **14**, 503.
3. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 4, 398.
4. M. Berthelot. Thermochimie. Paris, 1897.
5. A. Johnson, J. Quarfot a. L. G. Sillen. Chem. Abstr., 1948, 2161.
6. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
7. A. Robinson a. W. Wallace. Chem. Rev., 1942, **30**, 195.
8. H. L. Riley, V. Gallafent. J. Chem. Soc., 1931, 2029; 1932, 514.
9. O. Bethge, J. Jonevall-Westöö a. L. G. Sillen. Chem. Abstr., 1949, 4545.
10. W. Latimer. Oxidation potentials. N. Y., 1938.
11. L. V. Coulter, K. S. Pitzer a. W. M. Latimer. J. Am. Chem. Soc., 1940, **62**, 2845.
12. J. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. Stuttgart, 1906.
13. А. К. Бабко. Наук. записки. Київ держ. ун-ту, 1939, т. IV, вып. II, 81.
14. J. Вјеггум. Chem. Abstr., 1947, 5003.
15. К. Б. Яцимирский. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 5.
16. И. И. Малюгина, М. К. Щениникова и И. А. Коршунов. ЖОХ, 1946, **16**, 1573.
17. И. А. Коршунов и В. А. Осипова. ЖОХ, 1949, **19**, 1816.
18. Д. И. Рябчиков. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, **20**, 42.
19. А. Г. Стромберг и И. Е. Быков. ЖОХ, 1949, **19**, 245.
20. E. Fegel, J. M. Rigtay, H. L. Riley. J. Chem. Soc., 1936, 1125.
21. И. М. Коренман. ЖОХ, 1946, **16**, 157.
22. К. Б. Яцимирский. ЖФХ, 1951, **25**, 475.
23. L. G. Sillen, B. Liljeqvist. Chem. Abstr., 1946, 4588.
24. R. Benoit. Bull. Soc. Chim. Franc., 1949, 518.
25. E. Rabinowitch, W. Stockmayer. J. Am. Chem. Soc., 1942, **64**, 355.
26. И. В. Тананаев и Э. Н. Дейчман. Изв. АН СССР, ИХН, 1949, № 2, 144.
27. J. Вјеггум. Chem. Abstr., 1941, 6527.
28. H. Ackermann, J. E. Prue a. Schwarzenbach. Nature, 1949, **163**, 723.
29. G. Carlson, J. M. Reynolds a. F. H. Verhock. J. Am. Chem. Soc., 1945, **67**, 1334.
30. L. Meites. J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 184.
31. V. C. Vosburg a. J. F. Beckman. J. Am. Chem. Soc., 1940, **62**, 1028.
32. R. W. Monsey a. C. W. Davies. J. Chem. Soc., 1934, № 4, 400.