О приложении теории Гоша к комплекеным еоединениям 1)

А. А. Гринберга.

Со времени классических работ Вернера и его школы одним из важнейших методов определения строения комплексных соединений является измерение молекулярной электропроводности.

. Чисто эмпирическим путем Вернер, в сотрудничестве с Миолати и Герти 2), нашел, что молекулярная электропроводность комплексных соединений (при условии их достаточной устойчивости в водном растворе) колеблется около некоторых средних цифр. Абсолютная величина этих средних цифр зависит от числа ионов, на которые распадается данная комплексная молекула. Так, при v=1000 литров и $t=25^{\circ}$ С мы имеем для бинарных соединений ν_{1000} , колеблющуюся для разных соединений от 96,7 до 108,5 mho для соединений, распадающихся на 3 иона ν_{1000} ; в тех же условиях лежит между 250,5 и 267,6 mho и т. д.

Эти соотношения наблюдались без всяких исключений на очень большом числе соединений и, таким образом, возник в высшей степени элегантный метод определения типа данного комплекса.

 Метод электропроводности при известном навыке и умении может служить также (как это и было показано самим Вернером)

Доложено в объединенном заседании Платинового Института и Института Физико-Химического Анализа 15 июня 1928 года.

²⁾ Zeit. phys. Chem. 12, 35; 14, 506; 21, 231; 38, 331.

для определения степени устойчивости данного комплексного чина. При наличии во внутренней координационной сфере каких-либо способных к ионазации радикалов (а это наиболее часто встречающийся случай) комплексный ион может подвергаться гидролитическому расщеплению, следствие которого будет нарастание электропроводности. Примером подобного рода превращений может служить превращение галоид-петнаминового кобальтиака в соответствующую аквосоль:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{O} \rightleftarrows \left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{H}_2 \text{O} \end{array} \right] \text{Cl}_3.$$

Наблюдая во времени это нарастание электропроводности, можно вполне определенно судить о большей или меньшей степени гидролиза комплексного иона, а следовательно и об его устойчивости в водном растворе.

При сравнении значений молекулярной электропроводности для различных электролитов, можно видеть, что порядок цифры для обыкновенных бинарных соединений типа R'X' и соответствующих комплексных соединений один и тот же. То же самое относится и к соединениям типа $R'X_2'$ или $R_2'X'$. Так как кроме того комплексы типа $R'X_1'R''X_2',R_2'X''$ вполне могут быть отнесены к сильным электролитам, то мы сочли возможным сделать попытку применить к комплексным соединениям теорию растворов Inanendra Chandra Ghosh'а. Эта теория дает возможность с большой точностью вычислять теоретически величины α , i и p. для различных разбавлений применительно к двойным и тройным электролитам.

Так как теория Гоша чрезвычайно мало известна в России (на русском языке не существует даже краткого ее изложения), то я позволю себе изложить вкратце ее основные положения и выводы, чтобы сделать понятным ее нижеизложенные приложения.

Работами Брэггов, Дебая, Шеррера и других установлена так называемая ионная теория кристаллов. Согласно этой теории, в углах пространственной решетки электролитов сидят не атомы, а ионы. Гот рассуждает следующим образом: если электролит, напр. NaCl, уже в твердом виде нацело ионизирован, то и в растворе уже никак нельзя говорить о степени диссо-

циации и применять к растворенным солям закон действия масс.

Гош полагает, что ионы электролита в растворе ориентированы так же, как в твердом состоянии, т. е. располагаются в решетке. Разница между решеткой твердой соли и решеткой соли растворенной заключается лишь в том, что интерионные расстояния не одинаковы и притом зависят от объема растворителя. Таким образом: r=f (v). Не определяя пока ближе этой функции, я укажу на то, что электропроводность раствора, конечно, не может обусловливаться ионами, фиксированными в решетке и лишь колеблющимися около положения равновесия. Для того, чтобы раствор проводил ток, нужно, чтобы в растворе, кроме закрепленных, были бы еще свободные ионы. По Гошу, под влиянием разбавления, интерионные расстояния г увеличиваются, электростатические силы, действующие между ионами (а взаимодействие между ионами в решетке принимается искочительно электростатическое) слабеют и в результате, некоторое число ионов срывается с мест и получает свободу передвижения. Если мы имеем 1 моль электролита типа R'X', т. е. распадающегося на 2 иона, то общее числоионов будет 2N, где N-число Авогадро, а по Больцмани-Максвеллу число свободных ионов выразится через

$$_{2Ne}-_{\frac{A}{2RT}1)},$$

где N— число Авогадро, R— газовая постоянная, T— абсолютная температура, e— основание натуральных логарифмов и, наконец, А—потенциальная энергия решетки. Величину A Гош вычисляет, исходя из следующих соображений: в случае соли, составленной из двух одновалентных ионов, мы, согласно закону Кулона, будем иметь для работы выведения иона из решетки в бесконечность против сил других ионов, отстоящих на расстоянии r, выражение:

$$A_0 = \int_{r}^{\infty} \varphi(e, r) dr.$$

¹⁾ CM. TAKKE Chapman and George. Phil. Mag. 41, 799, 1921.

В этом выражении мы имеем подъинтегральную функцию в неясном виде, ибо мы не знаем в точности распределения сил в решетке.

Однако, Гош делает упрощающее допущение, а именно, что на каждый данный ион действует, главным образом, лишь один противоположно заряженный ион, т. е. вводит представление об электрически-насыщенном дублете ¹). Если принять дублет, то

$$A_0 = \frac{e^2}{D} \int_{r}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{Dr};$$

 $A_{\rm 0}$ — работа разъединения пары ионов. А так как таких пар имеется N, то работа на моль

$$A = NA_o = \frac{Ne^2}{Dr}$$

где:

D — диэлектрическая постоянная; e — заряд электрона.

Интерионное расстояние r находится прямо из представления о пространственной решетке. Считая r за расстояние между двумя противоположно-заряженными ионами, образующими дублет, имеем элементарный кубик r^3 .

Тогда

$$v=2Nr^3$$
 или $r=\frac{\sqrt[3]{v}}{\sqrt[3]{2N}};$

отсюда

$$A = \frac{Ne^2\sqrt[3]{2N}}{D\sqrt[3]{v}},$$

🛊 число "свободных" ионов выразится через

$$_{2Ne}^{} - \left(\frac{^{Ne^2\sqrt[3]{2N}}}{^{2RT.\,D\,\sqrt[3]{v}}} \; \right)$$

Так как число "свободных" ионов Гоша соответствует числу ионов в смысле Аррениуса, то можно писать:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}} = e^{-\frac{Ne^2\sqrt[3]{2N}}{2RT \cdot D\sqrt[3]{v}}}$$

 ¹⁾ Педставление о дублете трудно совмещать с представлением о простраственной решетке.

пли

$$\ln\!\alpha \!=\! \ln\!\left(\frac{\mu v}{\mu_{\infty}}\right) \!=\! -\frac{Ne^2 \sqrt[3]{2N}}{2RT.D\,\sqrt[3]{v}}\,;$$

отсюда

$$ln\left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_{v}}\right) = \frac{Ne^{2\sqrt[3]{2N}}}{2RT \cdot D \cdot \sqrt[3]{v}} \cdot$$

В этом последнем выражении все величины известны, так что можно теоретически вычислить "степень диссоциации" α при данном разведении v.

Гош принимает далее, что все электролиты вида R"X' построены подобно NaCl, электролиты вида $R"X_2'$ или $R_2"X"$ подобно CaF_2 (решетка центрированного куба) и, наконец, электролиты вида R"X" имеют решетку, аналогичную решетке $MgSO_4$ (ромбоэдрической). Я позволю себе напомнить здесь, что такое деление электролитов на 3 типа по характеру изменения их молекулярной электропроводности с разведением было установлено еще Оствальдом в его "Elektrochemische Studien" 1).

Подобно вышеприведенной формуле для электролитов гипа R'X' Гош выводит аналогичные формулы и для солей двух других типов.

Я их здесь выводить не буду, отсылая за подробностями к оригинальным статьям Гоша²), а лишь приведу соответствующую формулу для одно-двухвалентных электролитов

$$R$$
" X_2' и R'_2 . X'' ,

так как я ею буду пользоваться в дальнейшем:

$$ln\left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_{v}}\right) = \frac{6Ne^{2}\sqrt[3]{2N}}{3RT.D\sqrt{3}\sqrt[3]{v}}$$

С помощью приведенных формул можно, зная одно какое нибудь μ_v , вычислить μ при любом v; так как, однако, при это приходится иметь дело с неподдающимся экспериментальногу определению μ_{∞} , то чтобы его элиминировать можно поступть так:

$$\left. \begin{array}{l} \lg \mu_{\infty} - \lg \mu_{v1} = \frac{k}{\sqrt[3]{v_1}} \\ \lg \mu_{\infty} - \lg \mu v_2 = \frac{k}{\sqrt[3]{v_2}} \end{array} \right\} \quad \lg \mu_{v2} = \lg \mu_{v1} + k \left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v}} \right)$$

1) Ostwald. Zeit. phys. Chem. 2.

²⁾ I. C. Ghosh, Journ. Chem. Soc. T. 113, 449 (1918).

Этим последним ур-ием я пользовался при своих вычислениях. При помощи указанных формул Гош вычислил молекулярную электропроводность для целого ряда солей и получил "in höchstem Maasse befriedigende Resultate", по выражению Нериста. Примером могут служить следующие данные, взятые из статьи Гоша:

				v = 10	20	100	1000	5000
KCI	выч. д.	. 9		. 111,7	115,7	122,5	127,7	129,2
	найд. д			. 112 -	115,9	122,5	127,6	129,1
NaCl	выч			93,1	96,5	102	106,4	108
	найд	8 9		92	96,7	102	106,5	107,8
Lici	выч ,	8 9		84	87,1	92,1	96,2	97,5
	найд			82,4	86,1	92,1	96,5	97,8
CH ₃ COOK	выч			85,9	88,9	94	98,1	99,6
	найд				87,7	. 94	98,3	99,6
KNO ₃	выч			107,8	112,2	118,1	123,3	124,8
	найд				110	118,1	122,9	124,3
	выч				91,8	97,1	101,3	102,8
	найд				91,4	97,1	101,8	103,3
BaCl ₂	выч			92	97,3	107,7	116,2	119,5
	найд				96,8	107,7	116,9	119,8
	выч				95,2	105,41)	113,8	116,9
	найд			90,2	94,4	105,4	114,5	117,5

Итак мы имеем для солей типа R'X':

$$ln\left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_{v}}\right) = \frac{Ne^{2}\sqrt[3]{2N}}{2RT \cdot D\sqrt[3]{v}} = -\ln\alpha \tag{I}$$

а для солей типа $R"X_2'$ и $R_2"'X''$:

$$ln\left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_{v}}\right) = \frac{6Ne^{2}\sqrt[3]{2N}}{3RT.D\sqrt{8}.\sqrt[3]{v}} = -ln\alpha \tag{II}$$

Теория Гоша следовательно требует, чтобы: 1) α была у всех аналогично построенных солей одинаковой и 2) чтобы температурный коэффициент электропроводности также менялся совершенно определенным и притом одинаковым для всех "эквиструктурных" солей образом. Далее, α в различных растворителях должны определяться лишь диэлектрической постоянной соответствующего растворителя. Приводимые Гошем

 $^{^{1})}$ Экспериментально-найденная электропроводность при v=100 служила исходной для вычислений.

данные в общем подтверждают эти заключения 1) (см. также-

Partington, Trans. Faraday. Soc. 15, 154, 1919).

Исключительно диэлектрической постоянной должна, по-Гошу, определяться электропроводность солей в смешанных растворителях. Для проверки Гошем была взята комбинация вода-пиридин.

D менялась от 12 до 80. Примером полученных результатов

могут служить нижеприведенные цифры:

Раствор NaCl в смеси пиридина (40%) и воды (60%) T=273%; D=56.4:

	-3	v = 10	40	80	640	2560
Наблюд. р		22,1	24,6	25,5	27,6	28,5
Выч. по $\mu_{160} = 26,3$.		22,5	24,8	25,6	27,4	28,1

Если подобрать такие объемы растворителей, чтобы α была одна и та же во всех случаях, то из формул (I) и (II) следует $D.\sqrt[3]{v}$ — Const., т. е. правило Вальдена.

Я не буду здесь касаться объяснений, даваемых Гошем для изогидрии, применения теории к вычислению электропроводности и коэффициентов активности солей в твердом и расплавленном состоянии, своеобразного применения теоремы вириала для нахождения коэффициента *i* и мн. др., но все же я должен сказать несколько слов о кислотах и основаниях по теории Гоша.

Все до сих пор выведенные формулы относятся к солям, к "сильным" электролитам, не подчинявшимся закону развеления Оствальда.

Оказалось, однако, что к кислотам и основаниям указанные формулы не применимы: их электропроводность всегда гораздо больше вычисленной. Гош ставит это в связь с аномально-большими подвижностями ионов Н⁺ и ОН⁻, столь резко отличающимися от подвижностей всех прочих ионов, и возрождает гипотезу Daneel и Hantzsch'a.

Daneel и Hantzsch объясняли чрезмерную видимую подвижность Н⁺ и ОН⁻ ионов тем, что часть электричества переносится не самими ионами, но перепрыгивает при столкновении иона с молекулой на один из ее водородов гезр. на гидроксил. Вновь образовавшийся ион движется дальше, а ударивший ион

¹⁾ I. C. Ghosh. Zeit. phys.. Chem. 98, (1921).

входит в молекулу без заряда. Если отщепление и прикрепление происходит мгновенно, то при всяком столкновении заряд без потери времени выигрывает пространство, сравнимое (или равное) с поперечником молекулы воды. Следовательно, согласно Гошу, приходящаяся на долю H^+ и OH^- подвижность есть сумма u + C; где u — истинная подвижность иона, а C — константа. u и C находятся из совокупности 2-х уравнений:

I)
$$\mu_v = \alpha (u+v+c)$$

II) $\mu_\infty = u+v+c$

Если гипотеза верна, то u и C для разных кислот должны получаться одинаковые. Действительно, приводимые Гошем данные довольно хорошо совпадают друг с другом 1).

Теория Гоша вызвала сильное движение в западно-европейском и американском химическом мире. Уже в 1919 г. она была главным предметом обсуждения на заседании Faraday Society, посвященном теориям растворов. В 1921 г. Планк²) признал ее обобщением собственной теории растворов и даже Нернст³) отзывается о ней в весьма хвалебном тоне. Однако, на ряду с этим имеется и весьма серьезная критика Гоша. Уже в 1919 г. против нее выступал с возражениями Partington⁴). Наиболее серьезные возражения принадлежат, однако, Chapman'у и George'y ⁵), Sv. Arrhenius'y ⁶) и наконец, профессору Джемсу Кендаллю ⁷).

Спарта и George показали, что употребляемое Гошем для обозначения числа свободных ионов выражение: $2Ne^{-\frac{A}{2ET}}$ (для случая бинарных электролитов) получено путем неправильного применения закона распределения скоростей. Если воспользоваться обычно-употребляемой в статистической физике гораздо более сложной формулой для нахождения числа

Daneel. Zeit. Elchem. 11, (1905). Hantzsch. Zeit. für phys. Chem. 58, (1906).

²⁾ Planck. Thermodynamik, 1921.

³⁾ Nernst. Theoret. Chemie, 1921.

⁴⁾ Partington. Loc. cit.

⁵⁾ Chapman and George. Phil. Mag. 41, 799, (1921).

⁶⁾ Sv. Arrhenius. Zeit. phys. Chem. (1922).

⁷⁾ Kendall. Journ. Amer. chem. Soc. 44, (1922), № 4. Статья Кендалля дошла до меня уже после того, как эта статья была доложена и написана.

частиц, обладающих кинетической энергией, превышающей среднее значение, то, по Chapman'у и George'у получаются значения ρ , довольно сильно расходящиеся с экспериментальными данными.

Taким образом, Chapman и George критикуют самое обосно-

вание теории Гота.

Аррениус критически разобрал следствия, вытекающие из теории Гоша. Он показал, что вопреки Гошу, а не одинакова для "эквиструктурных" солей. Так, хлориды щелочных металлов имеют большую а, чем соответствующие нитраты, а также, что амgso₄ > аZnso₄ > аCuso₄ > а теоретия.

Однако, следует отметить, что уклонения, хотя и системати-

ческие, невелики.

Значительно большие разногласия между теорией и опытом наблюдаются для температурных коэффициентов (2-ое следствие теории Гоша, см. выше). Гош в своей работе приводит вычисление температурного коэффициента только для КСІ. Аррениус, пользуясь данными, главным образом Noyes'a, вычислял, по Гошу, температурные коэффициенты электропроводности других солей и получил результаты, совершенно не совпадающие с опытом (расхождения на несколько десятков %). Гош объясняет эти уклонения гидролизом. Объяснение это представляется весьма правдоподобным, но принимая во внимание, что самая теория совершенно не считается с взаимодействием растворенного вещества и растворителя, объяснение это обращается против Гоша.

Что же касается явления сольватации вообще, то при наличии громадного опытного материала, прямо и косвенно доказывающего фактическое существование этого явления (работы Джонса, Абегга, Вальдена, Д. П. Коновалова, Лаури, Нойеса, Армстронга, Вернера, Іошберна, Фрэзера и др.), позволительно высказать глубокое убеждение в том, что ни одна вновь создаваемая теория не сможет охватить и количественно объяснить все свойства растворов, если не будет принят во внимание

химизм процесса.

Таким образом, даже из приведенного краткого обзора видно, что теория Гоша во многих пунктах несовершенна.

Все же, как было показано, она дает возможность с довольно большой точностью вычислять изменение молекулярной электропроводности для солей двойного и тройного типа.

Так как школой Вернера добыт довольно обширный материал по электропроводности комплексов в связи с их строением, то оказывается возможным посмотреть, применима ли теория Гоша к комплексам. При этом надо еще отметить, что при измерениях Вернером обращалось особое внимание на возможно более аккуратное производство измерений (см. полемику Вернера с Petersen'ом. Ztschr. für physik. Ch. 38, 331). Все цифры Вернера (а также Вальдена), применявшиеся для вычислений, представляют собой среднее из 2-х независимых определений, лишь в редких случаях (для менее устойчивых соединений) расходящихся более чем на 1—1,5% В большинстве случаев расхождение опытных определений не превышает 1%.

При своих вычислениях я пользовался значениями констант, приведенными в последнем издании Нернста (1921 г.), а именно:

$$N = 6,064.10^{23}$$
; $R = 8,315.10^7$; $e = 4,774.10^{-10}$; $D = 80$ (для 25° C);

отсюда получаем для солей типа R'X':

$$\lg_{10} \alpha = \frac{-0.1615}{\sqrt[3]{p}}; T = 298^{\circ} \text{ abs.},$$

а для солей тройного типа:

$$\lg_{10} \alpha = \frac{-0.878}{\sqrt[3]{v}}; T- idem.$$

Самое вычисление производилось по формуле:

$$\lg \mu_{v2} = \lg \mu_{v1} + K \left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_2}} \right)$$

K в одном случае равна — 0,1615, во втором — 0,373.

Экспериментальные данные взяты из работ Вернера, Вальдена и Л. А. Чугаева.

Приводим данные.

A. Coau muna R'X':

I. $\left(\text{Co}\left\langle \frac{4\text{NH}_3}{\text{CO}_3}\right\rangle \text{Br}\right)$	·;	2	II. Co	$\left(\frac{1}{1} \right) $ $\left(\frac{1}{1} \right)$ $\left(\frac{1}{1} \right)$ $\left(\frac{1}{1} \right)$	O ₃ ;
Выч.	Найд.			Выч.	Найд.
$ \mu_{125}$	98,58 101,8 103,5 106 111,8		μ ₃₂	85,94 88,04 89,75 91,14 92,23 98,12	83,59 86,28 89,75 92,35 94,22 96,34
III. $\left(\text{Co} \left(\frac{4\text{NH}_3}{(\text{NO}_2)_2} \right) \right)$	C1;		1V. (Co.	$\binom{2\mathrm{En}}{\mathrm{C_2O_4}}$ I	Br;
Выч.	Найд.			Выч.	Найд.
$ \mu_{250} \dots 95,85 $ $ \mu_{500} \dots 96,52 $ $ \mu_{1000} \dots 97,46 $ $ \mu_{2000} \dots 98,21 $	95,35 97,28 98,35 99,35		μ ₁₂₅	84,83 85,64 86,69 87,52 88,21	84,88 85,72 86,99 88,26 90,94
V. $\left(\text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right)$ I	ζ;		VI. (Co<	2NH ₃ (NO ₂) ₄	к;
Выч.	Найд.			Выч.	Найд.
$ \mu_{125} \dots 96,62 $ $ \mu_{250} \dots 98,12 $ $ \mu_{500} \dots 99,82 $ $ \mu_{1000} \dots 100,28 $ $ \mu_{2000} \dots 101,06 $	96,62 101,8 103,8 106,8 111,2		μ ₂₅₀ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	93,85 94,76	92,71 96,98 99,29 105,2
VII. $\left(\text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{3NH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \right)$	Cl;		VIII. (Co	4NH ₃ \((NO ₂) ₂)	NO2;
Выч.	Найд.			Выч.	Найд.
$ \mu_{250} $ 101 $ \mu_{500} $ 102,24 $ \mu_{1000} $ 108,28 $ \mu_{2000} $ 104,02	101 107,6 115,8 127,8		μ ₆₄ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 84,45 . 85,75 . 86,79	82,41 84,45 86,42 87,89 90,01

I	X.	(R	h<	$\langle \mathrm{Cl_2} \rangle$	$\mathrm{NH_4};$	X.	(Co	<	(C ₂	H_5NH_2	² Cl;
					Выч.	Найд.						Выч.	Найд.
µ500 .					92,1	92,1	μ_{500} .					94,9	94,9
JL 1000					93	93,7	μ_{1000}			*		95,82	97,2
P.2000			*	٠	93,71	95,2	μ_{2000}	٠			٠	96,57	99,8

B. Соли типа $R''X_2'$ и $R_2'X''$.

I. (Pt4NH ₃) Cl ₂	;	II. $\left(\text{Pt} \stackrel{\text{4NH}_3}{\smile} \right)$	Cl ₂ ;
Выч.	Найд.	Выч.	
μ_{32} 288,2	281		
μ_{64} 246,6	245	μ_{1000} 228,9	
μ_{128} 257,8	257,8	μ_{2000} 233	240,6
μ_{256} 267	266,2		
μ_{512} 274,6	273,6	3	
μ_{1024} 280,7	279,2		
III $\left(\text{Pt} $		IV. $\left(\frac{\text{Co}}{\text{NO}_2} \right)$	Ol ₂ ;
Выч.	Найд.	Выч.	Найд.
μ_{250} 204,2	204,2	μ_{250} 229,4	229,4
μ_{500} 210	222	μ ₅₀₀ 286	239,6
μ_{1000} 214,8	283,8	μ_{1000} 241,3	246,4
μ_{2000} 218.6	243,7	μ_{2000} 245,6	251,7
$V. \left(Co \left\langle {}^{\mathrm{5NH_3}}_{\mathrm{NO_2}} \right) B$	ir ₂ :	$VI. \left({{{C^o} \diagdown {NO_2}} \right) (NO_2)$	(O ₂) ₂ ;
Выч.	Найд.	Выч.	Найд.
	205,8	μ_{250} 206,1	206,1
	224,6	μ_{500} · · · · 212	225,1
	236,8	μ_{1000} 216,8	284,4
$\mu_{2000} \cdot \cdot \cdot \cdot 220,3$	247,1	μ_{2000} 220,6	242,8
VII. K ₂ (PtCl ₄);		VIII. K ₂ (PtCl ₆)	;
Выч.	Найд.	Выч.	Найд.
μ_{250} 251,6	251,6	μ_{32}	217
	260,4	μ_{64}	228,8
μ_{1000} 264,6	267,6	$\mu_{128} \dots 238,2$	238,2
μ_{2000} 269,4	279,3	$\mu_{256} \dots 246,2$	245,4
		$\mu_{512} \dots 253,7$	251.4
		$\mu_{1024} \dots 259,4$	256,8

IX. (NH ₄) ₂ (PtC	l _e);	X. Na ₂	(Pt (CN));
Выч.	The state of the s		Выч.	Найд.
μ ₆₄ 229,6	230,2	μ_{64}	. 216,4	206,8 218 226,2
$\mu_{128} \dots 240$ $\mu_{256} \dots 248,6$	240 248,2	$ \mu_{128} \dots \\ \mu_{256} \dots \\ \mu_{512} \dots $. 234,8	235,2
$ \mu_{512} \dots 255,6 $ $ \mu_{1024} \dots 261,3 $	254,2 258,6	µ ₁₀₂₄ · · ·	. 246,3	244
XI. $\left[\begin{array}{c} 5\text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}\right]$]Cl ₂ ;	XII. (Co	$ \begin{pmatrix} 2En^{\circ} \\ NH_{3} \end{pmatrix} $	Cl ₂ ;
Выч.	Найд.		Выч.	Найд.
$ \mu_{250} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 236,5 $ $ \mu_{500} \cdot \cdot \cdot \cdot 248,8 $ $ \mu_{1000} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 248,8 $ $ \mu_{2000} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 253,2 $	249,2 261,3	μ_{125} μ_{250} μ_{500} μ_{1000} μ_{2000}	. 211,1 . 217,1 . 222	213,7
XIII. Cocon	$\left. \right)$ Br ₂ ;	XIV. (C	NO ₃	$\operatorname{Cl}_2;$
Выч.			Выч.	
μ_{128} 232,5	232,5	μ_{125}	. 219,6	219,6 283,6
μ ₂₅₆ 240,8	247,7	μ ₂₅₀ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	221,5	247,5
μ ₅₁₂ 247,7	259,3 270	μ ₁₆₀₀	239.3	
$ \mu_{1024} \dots 253, 2 $ $ \mu_{2048} \dots 257, 6 $		µ ₂₀₀₀ · · ·	. 243,6	
	XV. (Coo	${ m NO_3} ight) { m Br_2};$		
		Выч. Найд.		
	μ_{125}	. 246,3 246,3		
	H250 · · ·	255,2 270,9		
	µ ₅₀₀	. 262,5 288,1		
	µ1000 · · ·	268,4 505.6		
	42000 · · ·	. 278,2 316,3		

Рассматривая приведенные цифры мы видим на ряду с хорошими совпадениями также и значительные отклонения от теории. Последние даже преобладают над первыми.

Многие из этих уклонений станут, однако, понятными, если мы сопоставим имеющиеся у нас данные об устойчивости комплексных ионов в водном растворе. Если даже оставить в стороне мало влияющую вторичную диссоциацию комплексного

иона, то во всяком случае необходимо принять во внимание, что почти у всех комплексов наблюдается тенденция подвергаться в водном растворе более или менее глубоким превращениям большей частью гидролитического характера.

Классическим примером такого рода превращений является уже упомянутый переход

$$\begin{bmatrix} \text{Co} & \text{5NH}_3 \\ \text{Cl} & \text{Cl}_2 \end{bmatrix}$$

(пурпуреокобальтхлорид) в соответствующую розеосоль

$$\left[\begin{array}{c} 5\mathrm{NH_3} \\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right] \mathrm{Cl_3},$$

происходящий по уравнению:

$$\left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{O} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \\ \text{H}_2 \text{O} \end{array} \right] \text{Cl}_3.$$

Для определения наличности таких процессов мы располагаем рядом методов, лучшим из которых является неоднократно применявшееся в лаборатории Вернера измерение изменения молекулярной электропроводности во времени: $\frac{\Delta \mu}{\Delta t}$.

Кроме того широко пользуются изменением цвета (в более общем случае спектра поглощения), уклонениями от закона Веег'а, криоскопическими данными и, наконец, химическими реакциями. При посредстве указанных методов можно составить себе отчетливое представление об устойчивости того или иного комплекса в растворе, сравнивать их друг с другом и устанавливать связь с химическим строением.

Так, например, установлено, что нитратосоли кобальта являются соединениями весьма неустойчивыми, легко отщепляющими в водном растворе ионы NO_3^{-1}).

Далее известно, что галоидпентаминовые кобальтиаки легко гидроливируются и дают аквосоли.

¹⁾ Werner. Zeit phys. Chem. 14, 512.

Напротив, нитритопентаминовые кобальтиаки

$$\left[\text{CO} \left\langle \text{NO}_2 \right. \right] \text{X}_2$$

весьма устойчивы. Аналогичные соотношения наблюдаются и в ряду соединений двухвалентной платины. Действительно, исследования, произведенные в нашей лаборатории Л. А. Чугаевым и И. И. Черняевым 1), доказали существование аквосолей ряда Клеве

$$\left[\begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}\right] \text{Cl}_2;$$

соль Клеве в водном растворе подвергается превращению по уравнению

$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{SNH_3} \\ \mathrm{Cl} \end{array} \right] \mathrm{Cl} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \mathrm{Pt} \\ \mathrm{H_2O} \end{array} \right] \mathrm{Cl_2}.$$

Наоборот, в соответствующих нитритопроизводных группа $\mathrm{NO_2}$ удерживается чрезвычайно прочно, так что вытеснить ее оттуда представляется весьма затруднительным 2).

По мере возрастания числа групп NO_2 во внутренней сфере устойчивость комплексного иона понижается, как видно, например, из данных спектрографического исследования растворов $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (неподчинение закону Beer'a) во из той легкости, с которой $K_2[Pt(NO_2]_4$ вступает в реакции с NH_3 и различными аминами , а также из данных Вернера о соли Θ рдмана (сравнительно легко отщепляются 2 группы NO_2 , остальные нитритные группы сидят прочно).

Наконец, Л. А. Чугаевым еще в 1906 г. было указано, что чрезвычайно важным фактором, обусловливающим устойчивость комплексного иона, является наличность циклической группировки, в особенности пяти- и шестичленных циклов.

¹⁾ Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Ж. Р. Х. О. 47, 1806.

²⁾ Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович. Изв. Плат. Инст., І вып. 2.

³⁾ Y. Shibata. Journ. of the College of Sc. Imperial University Tokyo. 1915 r.

⁴⁾ Чугаев и Кильтынович. Loc. cit.

Соответствующие примеры приведены в статье "Ueber den Beständigkeitsgrad der Komplex-Verb. в Journ. für prakt. Chemie, 1907, 75.

Я позволяю себе привести оттуда только одну наглядную таблицу:

С.
$$\begin{bmatrix} \text{Co} & \text{ANH}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{bmatrix} \text{NO}_3 \\ t = 25^\circ, v = 256 \\ \mu \text{ в течение 31' изменяется от 103,9 до 255,5} \\ \hline \begin{bmatrix} \text{Co} & \text{Cl}_2 \\ \text{ID} \end{bmatrix} \text{Br} \\ t = 25^\circ, v = 512 \\ \text{За 32'} \mu \text{ возрастает с 116,6 до 320.} \\ \hline \end{bmatrix} \text{Rospace} \text{ от 106,6 до 320.} \\ \end{bmatrix} \text{Rospace} \text{ от 106,6 до 320.} \\ \hline \begin{bmatrix} \text{Co} & \text{Cl}_2 \\ \text{ID} \\ \text$$

Эти данные, относящиеся к соединениям кобальта, ясно показывают, какое влияние имеет возникновение циклической группировки на степень устойчивости комплексных соединений.

При этом надо указать, что и безазотистым циклам присуще то же свойство, хотя и в меньшей степени 1).

Обратимся теперь к приведенным таблицам.

Все соединения, помещенные в таблицах А и В, могут быть разбиты на 3 группы:

1-я группа соединений, показывающих близкие (почти не превышающие ошибки измерения) совпадения вычисленных и найденных μ , сюда относятся

¹⁾ J. A. Hyraes. Zeit prakt. Chem. 75, 153.

2-я группа соединений, показывающих очень резкие расхождения между теорией и опытом, а именно:

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 5 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{NO}_3 \end{array} \right) \operatorname{Br}_2, \begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 5 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{NO}_3 \end{array} \right) \operatorname{Cl}_2, \begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 5 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{Cl} \end{array} \right) \operatorname{Br}_2, \\ \begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 5 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{Cl} \end{array} \right) \operatorname{Cl}_2, \begin{bmatrix} \operatorname{Pt} \left(\begin{array}{c} 3 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{Cl} \end{array} \right) \operatorname{Cl}, \\ \begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 4 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{Cl}_2 \end{array} \right) \left(\operatorname{No}_3 \right)_2, \begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 5 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{NO}_2 \end{array} \right) \operatorname{Br}_2 \\ \begin{bmatrix} \operatorname{Co} \left(\begin{array}{c} 5 \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{NO}_2 \end{array} \right) \left(\operatorname{NO}_2 \right)_2 \\ \end{bmatrix} (\operatorname{NO}_2)_2 \end{bmatrix}$$

и, наконец, 3-я группа соединений, занимающих промежуточное положение. Уклонения от теории превышают расхождения отдельных измерений, но все же не превышают нескольких процентов. Сюда должны быть причислены

$$\begin{bmatrix} \text{Co} & \text{2En} \\ \text{NH}_3 \end{bmatrix} \text{Cl}_2, \begin{bmatrix} \text{Co} & \text{4NH}_3 \\ \text{CO}_3 \end{bmatrix} \text{Br}, \begin{bmatrix} \text{Co} & \text{4NH}_3 \\ \text{CO}_3 \end{bmatrix} \text{NO}_3, \\ \begin{bmatrix} \text{Pt} & \text{Cl}_3 \\ \text{NH}_3 \end{bmatrix} \text{K}, \begin{bmatrix} \text{Co} & \text{2NH}_3 \\ \text{(NO}_2)_4 \end{bmatrix} \text{K},$$

а также диоксимины.

При рассмотрении каждой из этих групп в отдельности, прежде всего можно отметить, что в 1-ую группу попали наи-

более прочные комплексные соединения, весьма медленно изменяющиеся в водном растворе. Из этих соединений максимальные расхождения теории с опытом для $K_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $Na_2[Pt(CN)_4]$, $[Pt4NH_3]Cl_2$ почти нигде не превышают $1^0/_0$ для

 $\begin{bmatrix} \text{Co} & \text{2En} \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{bmatrix}$ Br,

мы лишь для v=2000 имеем расхождение в са. $3^{\circ}/_{0}$. Для $K_{2}[PtCl_{4}]$ расхождения для μ_{500} и μ_{1000} не превосходят $1,3^{\circ}/_{0}$ и лишь при большом разведении имеем уклонение, достигающее $3,7^{\circ}/_{0}$.

Для хлористых кроцео- и ксанто-кобальтиаков

$$\left[\text{Co} \left(\frac{4\text{NH}_3}{(\text{NO}_2)_2} \right] \text{Cl} \right] \text{H} \left[\text{Co} \left(\frac{5\text{NH}_3}{\text{NO}_2} \right] \text{Cl},$$

хотя несколько короток интервал концентраций, все же имеющиеся цифры показывают довольно хорошие совпадения теории с опытом. В особенности это относится к

(расхождение лишь при μ_{2000} превосходит 1%). Аналогично построенный кроцео-кобальтнитрит

$$\left[\begin{array}{c} \text{Co} & \text{ANH}_3 \\ \text{(NO_2)}_2 \end{array}\right] \text{NO}_2$$

ведет себя подобным же образом.

Из всех упомянутых 9-ти соединений наилучшие результаты получаются для симметрично-построенных $K_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $Na_2[Pt(CN)_4]$ и $[Pt4NH_3]Cl_2^{-1}$). С этим интересно сопоставить, что Scherrer и Stoll 2) установили по методу Брэгга, что бромопалладат рубидия $Rb_2[PdBr_6]$, $K_2(PtCl_6)$ и

¹) Результаты измерений для хлороплатинатов и цианоплатинита взяты из работы П. И. Вальдена. Zeit. phys. Chem. 2, 76. Для [Pt4NH₃] Cl₂ данные взяты из работы Бредига Zeit. phys. Chem. 13, 221.

²⁾ Scherrer u. Stoll. Zeit. anorg. Chem. Mai, 1922.

[Ni6NH₃] Cl_2 построены по типу CaF_2 . Сам комплексный ион имеет форму октаэдра с металлическим атомом в центре и 6-ю радикалами в вершинах. Работа эта, являющаяся блестящим экспериментальным оправданием идеи Вернера, в то же время показывает, что принимаемое за основу вычислений строение $K_2(\text{PtCl}_6)$ соответствует действительности. Как бы то ни было, факт этот заслуживает внимания, и было бы не лишено интереса расширить рентгенографическое исследование комплексных соединений 1).

$$\left[Pt \left\langle \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{matrix} \right] X_2.$$

Переходя к 2-й группе (резко уклоняющихся соединений), мы прежде всего встречаем там нитратосоли кобальта:

$$\left[\text{Co} \left(\begin{array}{c} 5\text{NH}_3 \\ \text{NO}_3 \end{array} \right] \text{Br}_2$$
 и $\left[\begin{array}{c} 5\text{NH}_3 \\ \text{NO}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$.

Уклонения для этих соединений доходят до 43 mho

$$\left(\left[\text{Co} {\color{red} \left(\text{NO}_3 \right]} \text{Br}_2 \right)$$

при v = 2000.

Однако, согласно исследованиям Вернера²), именно эти соединения относятся к числу наиболее неустойчивых, подверженных в водном растворе быстро наступающему и далекоидущему гидролизу. При этом (Вернер) бромид еще менее устойчив, чем хлорид. Такие же соотношения показывает и наша таблица. Уклонения соли Клеве также вполне согласуются со сказанным на стр. 290

¹⁾ В особенности было бы интересно рентгенографически изучить комплексные соединения с координационным числом 4. Вернер приняд для этих соединений плоскостную схему исключительно по стереохимическим соображениям, как простейшую, удовлетворяющую условиям, налагаемым геометрической изомерией (cis-trans). Такое исследование поволило бы, напр., выяснить, возможно ли получение оптически-деятельных соединений платины вида: [PtA₁A₂A₃A₄]X₂.
2) Zeit phys. Chem. 14, 512.

Пурпуреосоли, уравнение гидролива которых уже цитировалось выше, являются, по Вернеру, все же значительно более устойчивыми, нежели соответствующие нитратопроизводные. Соответственно этому расхождения между найденными и вычисленными значениями и гораздо меньше, чем для нитратосолей. Этот качественный параллелизм между устойчивостью в водном растворе и степенью уклонения от теории Гоша наблюдается и на ряде других соединений, встречающихся в наших таблицах. Так, например, таблица С показывает, что соединения

$$\left[\text{Co} \left(\frac{4\text{NH}_3}{\text{Cl}_2} \right) \right]$$
 Вr и $\left[\text{Co} \left(\frac{4\text{NH}_3}{\text{Cl}_2} \right) \right]$ NO $_3$

являются чрезвычайно нестойкими в водном растворе. Электропроводность их нарастает поминутно, так что даже нельзя получить сколько-нибудь пригодных для вычислений р. Между тем карбонато-тетраминкобальтиаки

$$\left[\begin{array}{cccc} Co & ^{4{
m NH_3}} \\ CO_3 \end{array} \right] {
m NO_3} \quad {
m M} \quad \left[\begin{array}{cccc} Co & ^{4{
m NH_3}} \\ Co & ^{2{
m Co_3}} \end{array} \right] {
m Br},$$

как циклически-построенные соединения, несравненно прочнее (ср. Вернер. Ztschr. für physik. Ch.) и в то же время наблюдаемые для них уклонения от теории Гоша сравнительно невелики, котя во всех случаях превышают ошибки измерения. Подобные же соотношения показывают соединения

$$\begin{bmatrix} \text{Co} < \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{bmatrix} \text{Cl}_2$$

(циклическая группировка!) с одной стороны и

$$\begin{bmatrix} \mathrm{Co} & \mathrm{5NH_3} \\ \mathrm{Cl} & \mathrm{Cl_2} & \mathrm{H} & \begin{bmatrix} \mathrm{Co} & \mathrm{5NH_3} \\ \mathrm{Cl} & \end{bmatrix} \mathrm{Br_2} \end{bmatrix}$$

с другой.

Однако, отмеченный параллелизм не следует переоценивать так как, во-первых, не имеется возможности проследить его количественно за неполнотой систематических данных по устой-

чивости комплексов в водном растворе и во 2-х вследствие того, что во 2-й группе имеются еще нитрат основания Тро

$$\left[\begin{array}{c} \text{Pt} & \text{ANH}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array}\right] (\text{NO}_3)_2,$$

а также ксантокобальтбромид

$$\left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{NO}_2 \end{array}\right] \text{Br}_2$$

и ксантокобальтнитрит

$$\left[\begin{array}{c} 5\mathrm{NH_3} \\ \mathrm{NO_2} \end{array}\right] (\mathrm{NO_2})_2.$$

Для этих соединений (в особенности для двух последних) мы не имеем никаких, экспериментальных доказательств нестой-кости их водных растворов. Напротив, по всем имеющимся данным ксантосоли кобальта являются довольно прочными соединениями и во всяком случае устойчивее пурпуреосолей.

Между тем они показывают весьма резкие уклонения от теории Гоша и тем самым нарушают паралеллизм, о котором только что шла речь. У всех трех упомянутых соединений мы наблюдаем совершенно однотипный ход кривой электропроводности, а именно весьма резкий скачок от ν_{250} до ν_{500} :

$$\begin{split} &\mu_{500}-\mu_{250}=17.8\text{ для } \left[\begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{Cl}_2 \end{array}\right] \text{(NO}_3)_2, \\ &\mu_{500}-\mu_{250}=18.8\text{ для } \left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{NO}_2 \end{array}\right] \text{Br}_2\text{ и} \\ &\mu_{500}-\mu_{250}=19 \text{ для } \left[\begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{NO}_2 \end{array}\right] \text{(NO}_2)_2^{-1}. \end{split}$$

¹⁾ На сходство электропроводности бромидов и нитритов обратил внимание уже сам Вернер, пишущий, что "die Bromide leiten ebenso wie die Nitrite" (Zeit phys. Chem. 12, 49).

Уклонения

$$\left[\begin{array}{cccc} \mathrm{Co} \left(\begin{array}{c} \mathrm{5NH_3} \\ \mathrm{NO_2} \end{array} \right] \mathrm{Br_2} & \mathrm{H} & \left[\begin{array}{cccc} \mathrm{Co} \left(\begin{array}{c} \mathrm{5NH_3} \\ \mathrm{NO_2} \end{array} \right] (\mathrm{NO_2})_2 \end{array} \right]$$

представляются весьма характерными, особенно если сопоставить с отношением соответствующего хлорида

$$egin{bmatrix} {
m Co} & {
m 5NH_3} \\ {
m NO_2} & {
m Cl_2}. \\ \\ {
m Pt} & {
m 4NH_3} \\ {
m Cl_2} & {
m (NO_3)_2} \\ \end{pmatrix}$$

и можно было бы еще допустить некоторый гидролиз, то по отношению к ксантосолям подобное предположение (ничем не доказанное) явилось бы простой натяжкой. Указанная же аналогия в типе кривой электропроводности для всех трех соединений делает самое предположение о гидролизе, как причине наблюденных уклонений, весьма сомнительным. Гораздо более вероятно, что в указанном случае мы имеем пример тех систематических (конститутивных) уклонений от теории, о которых упоминает в своей критической статье Аррениус.

Что касается 3-й группы соединений (занимающих промежуточное положение), то часть относящихся сюда комплексов уже разбиралась выше, напр., карбонато-тетрамин-кобальтиаки, также

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Co} & \operatorname{NH}_3 \\ \operatorname{Cl} & \end{bmatrix} \operatorname{Cl}_2.$$

Из остальных соединений (если не считать диоксиминов, для которых слишком мало данных) остается упомянуть о солях Косса

$$\left[\begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{NH}_{\text{s}} \end{array}\right] \text{K}$$

и Эрдмана.

Для этих двух солей возможность гидролиза также не исключена, однако, отсутствие измерений не позволяет судить о причине уклонений в этих случаях.

Результаты попытки приложить теорию Гоша к комплексным соединениям сводятся к следующему:

- 1) ряд прочных комплексов в изменении своей молекулярной электропроводности с разведением довольно близко следует формулам Гоша;
- 2) наблюдается значительное число уклонений, часть которых может найти себе объяснение во вторичных процессах, имеющих место в растворе;
- 3) наиболее резкие расхождения между вычисленными и найденными значениями и наблюдаются как раз у соединений, для которых работами Вернера доказан быстро-протекающий гидролитический распад;
- 4) в ряде случаев наблюдается качественный параллелизм между устойчивостью комплексов в растворе и степенью их уклонения от теории Гоша;
- имеется также несколько соединений, уклонения которых не могут быть без натяжки объяснены гидролизом.

Наличие этих уклонений в связи с недостатком систематических данных по устойчивости комплексов в растворе не позволяет широко использовать теорию Гоша, как критерий упомянутой устойчивости.

Сопоставляя полученные результаты с рядом критических работ, посвященных теории Гоша, можно видеть, что теория эта как в самом построении, так и в смысле оправдания ее следствий экспериментальными данными, несвободна от крупных недостатков.

Все же вычисляемое с ее помощью изменение молекулярной электропроводности с разведением для простых электролитов и даже для ряда устойчивых комплексов весьма близко совпадает с непосредственно найденным.

Главной заслугой Гоша невависимо от этого является предпринятал им и обратившая на себя внимание широких химеческих кругов попытка учесть действующие между ионами кулоновские силы, остававшиеся до последнего времени в пренебрежении, а также попытка связать свойства растеоров электролитов со свойствами тех же электролитов в твердом состоянии.