

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXV

1966

Вып. 6

УДК 541.49 : 541.571.53

ВНЕШНЕСФЕРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

B. E. Миронов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1110
2. Стандартизация условий изучения внешнесферной ассоциации в водных растворах комплексных соединений	1103
3. Методика расчета констант внешнесферной ассоциации у лабильных комплексных соединений	1106
4. Наиболее распространенные методы определения констант внешнесферной ассоциации	1109
5. О подчинении процесса внешнесферной ассоциации закону действия масс	1110
6. Некоторые закономерности внешнесферной ассоциации	1113
7. Предсказание констант ассоциации комплексных анионов с катионами щелочных металлов	1121
8. Сопоставление констант внешнесферной и внутрисферной ассоциации	1122
9. Процесс комплексообразования с учетом ассоциационного взаимодействия с ионами солевой среды	1123

1. Введение

Большинство химических процессов в природе и технике протекает в водных растворах. Эти процессы неразрывно связаны с комплексообразованием.

Ионы существуют в воде в виде простых аква- или смешанных комплексов: гидроксоаква-, оксоаква-, галогеноаква- и подобных им соединений. Комплексообразование в растворах состоит в замещении лигантов во внутренней сфере так называемого «свободного» центрального иона. Это замещение может протекать без изменения и с изменением геометрической конфигурации внутренней сферы^{1, 2}.

Комплексными соединениями в растворах называются любые ассоциации, где между составными частями существует непосредственная связь³, энергия образования которой больше или, по крайней мере, немного меньше кинетической энергии молекул растворителя⁴. Ассоциаты, где между ионами нет непосредственной связи, называются внешнесферными комплексами или ассоциатами типа ионных пар⁵.

Результаты многих исследований показывают³, что процесс комплексообразования в растворах не ограничивается вернеровской⁶ координационной сферой. Координационно-насыщенные, по теории Вернера, комплексные ионы способны к дальнейшему присоединению ионов с обратным знаком³ и полярных молекул⁷.

Установлено^{3, 8, 9}, что у ряда комплексных соединений устойчивость внутрисферных связей соизмерима и даже ниже устойчивости внешнесферных связей. Такое положение часто встречается при комплексообразовании в концентрированных (выше 1 N) водных растворах инертных солей, но иногда имеет место и в разбавленных водных растворах комплексных соединений^{10, 11}.

В литературе имеются данные о внешнесферном взаимодействии в водных растворах комплексных соединений в присутствии и в отсутствие инертных солей; однако по этому вопросу нет обзорных работ и монографий. В то же время технологии и многие исследователи, придерживаясь мнения Бъеррума¹², считают, что влияние внешнесферных ионов на комплексообразование в водных растворах полностью исключено или несопоставимо мало по сравнению с эффектом внутрисферного взаимодействия. Между тем для пренебрежения влиянием внешнесферных ионов на комплексообразование в растворах далеко не всегда имеются достаточные основания.

Настоящая статья представляет собой попытку критически рассмотреть литературные данные по внешнесферному взаимодействию в водных растворах комплексных соединений. В статье обсужден вопрос о стандартизации условий изучения внешнесферной ассоциации, описана методика вычисления констант внешнесферной ассоциации лабильных¹³ и малоустойчивых комплексных ионов, доказано подчинение процесса внешнесферной ассоциации закону действия масс, а также охарактеризованы основные методы изучения внешнесферного взаимодействия. Кроме того, сформулирован ряд новых закономерностей внешнесферной ассоциации, проведено сопоставление устойчивости внешнесферных и внутрисферных связей у различных комплексных соединений, показана возможность предсказания констант внешнесферной ассоциации в некоторых неизученных системах и обсуждено комплексообразование с учетом ассоциационного взаимодействия ионов с солевой средой.

2. Стандартизация условий изучения внешнесферной ассоциации в водных растворах комплексных соединений

Внешнесферную ассоциацию в водных растворах комплексных соединений изучают в таких же стандартных условиях, как и процесс внутрисферного взаимодействия^{14, 15}.

Основным стандартным состоянием для изучения комплексообразования в растворах является гипотетический молярный раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора¹⁶. Кроме того, последние двадцать лет за стандартное состояние принимают растворы с высокой и постоянной по величине ионной средой^{15–18}.

Низкая устойчивость внешнесферных ассоциатов не позволяет определять точные значения их термодинамических функций, относящиеся к бесконечно разбавленному раствору, что объясняется трудностями проведения графической экстраполяции или аналитического пересчета небольших значений термодинамических функций ст реальных концентрированных растворов на растворы с нулевой ионной силой¹⁴.

Работы Васильева^{19, 20} усовершенствовали методику пересчета констант устойчивости комплексных ионов на растворы с нулевой ионной силой. Васильев заменил две постоянные величины уравнения Дебая — Хюккеля²¹ на одну (ионный параметр a) и допустил, что во всех системах эта величина составляет 4,9 Å. Такое допущение вряд ли справедливо для всех типов внешнесферных ассоциатов, у которых ионный параметр a может меняться в более широких пределах, чем у комплексных ионов.

Наиболее удобное стандартное состояние для изучения внешнесферной ассоциации у лабильных, в том числе и малоустойчивых (с первой константой устойчивости меньше ста) комплексных ионов представляют растворы с максимально высокой и постоянной по величине ионной

средой¹⁵, поддерживаемой с помощью инертных солей. В качестве инертной соли рекомендуют³ использовать перхлорат лития, ибо анион ClO_4^- и катион Li^+ образуют наименее устойчивые ассоциаты с большинством одно-, двух- и трехзарядных комплексных ионов²². Известны ионы²³, обладающие меньшей склонностью к ассоциации, чем например, анион ClO_4^- , но они, к сожалению, неустойчивы в водных растворах.

Катион Li^+ нельзя использовать в качестве инертного иона в системах с комплексными анионами, заряд которых выше трех. Высокозарядные комплексные анионы разрушают при ассоциации гидратную оболочку катиона Li^+ и образуют с ним более устойчивые ассоциаты, чем с катионами других щелочных металлов. Инертными катионами по отношению к высокозарядным комплексным анионам являются крупные катионы типа NR_4^+ , где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.^{24, 25}. Большинство солей с катионами NR_4^+ малорастворимо в воде, поэтому внешнесферную ассоциацию высокозарядных комплексных ионов обычно изучают²² в разбавленных растворах с переменными или постоянными ионными силами и вычисляют термодинамические функции для растворов с нулевой ионной силой. Гипотетический молярный раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора, удается использовать в качестве стандартного состояния для изучения внешнесферной ассоциации высокозарядных комплексных ионов, ибо последние образуют весьма устойчивые внешнесферные ассоциаты.

Если в качестве инертной соли для создания ионной среды используют перхлорат лития, то внешнесферную ассоциацию изучают³ в растворах с ионной силой, равной трем или четырем, так как низкая устойчивость внешнесферных ассоциатов требует для их образования высоких концентраций внешнесферных ионов, что приводит в растворах с низкими ионными силами к изменению коэффициентов активности реагирующих компонентов. Исследования в более концентрированных, чем 4 М растворах перхлората лития невозможны, так как растворимость перхлората лития в воде при 20° составляет 4,2 моль/л.

Замена воды на водные растворы инертных солей не лишает смысла законы термодинамики¹⁸. Следовательно, растворы с высокой и постоянной по величине ионной средой можно считать таким же равноправным стандартным состоянием, как и гипотетический молярный раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора. Переход от одного стандартного состояния к другому меняет условия, при которых коэффициенты активности приравнены единице. Изменение условий меняет состав ассоциатов, под которыми понимают «свободные» и комплексные ионы¹⁷.

В разбавленных водных растворах под концентрацией свободных ионов M (здесь и ниже заряды большинства ионов для простоты опущены) понимают концентрацию ассоциатов $\sum_{n=0}^{n=N} M(\text{H}_2\text{O})_n$, где N — максимальное число присоединенных к M молекул воды.

Рентгеновские исследования водных растворов²⁶, изучение обмена с водой²⁷, содержащей изотоп O^{18} , магнитные и спектральные данные²⁸ и их расшифровка²⁹ с точки зрения теории поля лигандов показывают, что в разбавленных водных растворах большинства полностью диссоциированных солей N представляет собой максимальное координационное число по теории Вернера.

В концентрированных растворах инертных солей, например в растворах перхлората лития, под концентрацией свободных ионов M понимают суммарную концентрацию ассоциатов

$$\sum_{x=0}^{x=X} \sum_{y=0}^{y=Y} \sum_{z=0}^{z=Z} M(H_2O)_x(ClO_4)_yLi_z \quad (1)$$

а под концентрацией комплексных ионов ML_n (L — лиганд) понимают концентрацию ассоциатов

$$\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{x=0}^{x=X} \sum_{y=0}^{y=Y} \sum_{z=0}^{z=Z} ML_n(H_2O)_x(ClO_4)_yLi_z \quad (2)$$

где n лежит в пределах $1—N$. Данные о значениях X , Y и Z в ассоциатах типа (1) и (2) в настоящий момент отсутствуют.

Внешнесферные ассоциаты комплексных ионов низкой стабильности изучались главным образом в 3 и 4 M растворах $Li(ClO_4, L)$ и $(Li, B)L$ ^{3, 8, 9, 30—46}, где B — внешнесферные ионы. При этом концентрация лиганда в растворах $Li(ClO_4, L)$ варьировалась в ряде систем в пределах 0—3 и 0—4 г-ион/л.

Замена любых количеств перхлоратных или других инертных анионов на анионы-лиганды влечет за собой неизбежное изменение коэффициентов активности реагирующих и образующихся ионов в растворах с высокой и постоянной по величине ионной средой⁴⁷. Однако коэффициент активности M , L и ML_n считают^{15, 17, 35, 36, 48} постоянными в 1—4 M растворах $Li(ClO_4, L)$ и $Na(ClO_4, L)$ при замене меньше 10—15% перхлорат-анионов на однозарядные анионы-лиганды, ибо низкая точность современных методов исследования не дает возможности заметить изменение коэффициентов активности в указанных условиях. Замена >20% перхлорат-анионов на анионы-лиганды существенно изменяет коэффициенты активности реагирующих ионов в подавляющем большинстве систем, исследованных в 1—4 M растворах $Li(ClO_4, L)$ и $Na(ClO_4, L)$, причем логарифмы коэффициентов активности изменяются прямо пропорционально логарифмам концентрации анионов-лигандов^{3, 49, 50}.

На степень изменения коэффициентов активности M и L в растворах с высокой ($>0,1$ г-ион/л) и постоянной по величине ионной средой сильно влияет природа реагирующих ионов^{3, 15, 48}. Степень этого изменения часто определяют^{15, 35, 36, 48} по отклонению от постоянства $a_{M^{i+}}[L^-]^i$ или $[M^{i+}] \cdot a_L$ (a — активность*) малорастворимых солей, содержащих M и L , в насыщенных подобными солями растворах. Судя по таким данным, увеличение заряда M или различий в электростатических характеристиках L и инертного аниона приводит к увеличению отклонений коэффициентов активности M и L от постоянства. Так, например, полная замена перхлорат-анионов на хлорид-, бромид-, роданид- и иодид-анионы в 4 M растворах $Na(ClO_4, L)$ при 25° изменяет величину $a_{Li^+}[L^-]$, которая меняется симбатно коэффициентам активности M и L , соответственно, на 36, 12, 9 и 3%⁴⁸. В 4 M растворах $Li(ClO_4, L)$ $a_{Li^+}[L^-]$ меняется при замене ClO_4^- на L почти в такой же степени^{3, 15}. Значения $a_{Pb^{2+}}[L^-]^2$ в 3 и 4 M растворах $Li(ClO_4, L)$ и $Na(ClO_4, L)$ при полной замене перхлорат-анионов на хлорид- и бромид-анионы изменяются соответственно на 74 и 35%^{3, 35}.

Природа катионов щелочных и щелочноземельных металлов мало влияет на значения $a_{M^{i+}}[L^-]^i$ в 3 и 4 M растворах $(Li, B)L$, где B — катионы щелочных и щелочноземельных металлов^{15, 35, 36}. Можно предполагать³, что

* Вычисляется при допущении, что $a_{L^-} = [L^-]$ или $a_{M^{i+}} = [M^{i+}]$.

замена катионов Li^+ на катионы В изменяет значения $[\text{M}^{+}] \cdot a_{\text{L}-}$, но данные об этих величинах в литературе отсутствуют.

Одним из основных недостатков обоих стандартных состояний (гипотетический молярный раствор и растворы с высокой и постоянной по величине ионной средой), используемых при изучении устойчивости комплексных ионов и внешнесферных ассоциатов, является изменение коэффициентов активности реагирующих ионов с изменением солевого состава исследуемой среды. В растворах с высокой и постоянной по величине ионной средой коэффициенты активности более постоянны, чем в растворах с переменными ионными силами. Однако учет изменения коэффициентов активности в настоящий момент легче проводить в разбавленных ($<0,2 \text{ M}$) растворах с переменными ионными силами, чем в растворах с высокой и постоянной по величине ионной средой. Значения термодинамических функций малоустойчивых ассоциатов невозможно определить с высокой точностью при любом способе учета коэффициентов активности³.

Преимущества и недостатки стандартных состояний для изучения равновесий в водных растворах неоднократно рассматривались в литературе^{3, 5, 15, 17, 18}. Подавляющее большинство точных исследований равновесий в растворах проведено в течение последних двадцати лет²² с помощью метода постоянной ионной среды⁵¹ и метода самосреды (self-medium)⁵². Если возможно, то исследование равновесий следует проводить в растворах с несколькими постоянными по величине ионными силами, а затем различными методами вычислять значения термодинамических функций, относящиеся к растворам с нулевой ионной силой. Последнее положение относится в равной мере как к термодинамическим функциям комплексных ионов²⁰, так и к термодинамическим функциям внешнесферных ассоциатов. Однозначное сопоставление термодинамических функций стандартизованных растворов с одной высокой и постоянной по величине силой можно проводить при использовании только одной и той же инертной соли.

3. Методика расчета констант внешнесферной ассоциации у лабильных комплексных соединений

Для определения состава и вычисления констант внешнесферной ассоциации у любых лабильных комплексных соединений необходимы данные трех серий опытов³. В первой серии опытов должно быть изучено комплексообразование центрального иона M с лигандом L в присутствии наиболее инертных анионов и катионов, во второй серии опытов — взаимодействие внешнесферного иона с лигандом или с центральным ионом и в третьей серии опытов — влияние внешнесферных ионов на закомплексованность центрального иона. Необходимость выполнения второй серии опытов отпадает, если внешнесферные ионы практически не взаимодействуют с центральным ионом и лигандами в силу специфики или вследствие созданных условий.

В литературе^{28, 33, 37} описана методика расчета констант ассоциации малоустойчивых комплексных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. В этой методике не учтено взаимодействие внешнесферных катионов с лигандом, но названное допущение несущественно. При взаимодействии внешнесферных ионов с лигандом расчеты по этой методике надо проводить с равновесными концентрациями внешнесферных ионов B и лигандов L . Значения $[\text{B}]$ и $[\text{L}]$ можно определить экспериментально³ или вычислить с помощью констант образования BL_n или $\text{B}(\text{H}_2\text{O})_x\text{L}$.

Методика расчета констант внешнесферной ассоциации, данная в работах^{3, 28, 33, 37, 39}, пригодна как для расчета констант ассоциации комплексных анионов с внешнесферными катионами, так и для расчета констант ассоциации комплексных катионов с внешнесферными анионами. Основным допущением этой методики является постоянство коэффициентов активности реагирующих ионов и образующихся ассоциатов во всех опытах, данные которых используются при расчетах.

Процесс комплексообразования в отсутствие внешнесферной ассоциации т. е. на фоне наиболее инертных анионов и катионов, представляют в простейшем виде равновесием реакции



и характеризуют константами устойчивости ионов ML_n

$$\beta_n = [ML_n] \cdot [M]^{-1} \cdot [L]^n \quad (4)$$

где $n = 1, 2, \dots, N$, а N — максимальное координационное число M по отношению к L в условиях проводимого эксперимента.

Процесс внешнесферной ассоциации в общем виде выражают³ равновесием реакции



и характеризуют константами внешнесферной ассоциации

$$\gamma_{n,y} = [B_y ML_n] \cdot [B]^{-y} \cdot [ML_n]^{-1} \quad (6)$$

где $y = 1, 2, \dots, Y$, а Y — максимальное число внешнесферных ионов, присоединенных к ML_n .

При образовании комплексных ионов ML_n общая концентрация центрального иона M (C_M) определяется уравнением

$$C_M = \sum_{n=0}^{n=N} [ML_n] \quad (7)$$

С учетом внешнесферных ассоциатов C_M выражают^{3,30,32,37} уравнением

$$C_M = \sum_{n=0}^{n=N} [ML_n] + \sum_{y=1}^{y=Y} \sum_{n=1}^{n=N} [B_y ML_n] \quad (8)$$

Выразив концентрации комплексных ионов и внешнесферных ассоциатов через константы устойчивости и разделив правую и левую части уравнений (7) и (8) на равновесную концентрацию центрального иона, приходят к уравнениям

$$C_M [M]^{-1} = \Phi - 1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n \quad (9)$$

и

$$C_M [M]^{-1} = \Phi^{\text{общ}} - 1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n + \sum_{y=1}^{y=Y} \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n \gamma_{n,y} [B]^y [L]^n \quad (10)$$

где Φ — закомплексованность M с L в ML_n , а $\Phi^{\text{общ}}$ — закомплексованность M с L и B в ML_n и $B_y ML_n$.

Вычитание уравнения (9) из уравнения (10) дает

$$\Delta\Phi - \Phi^{\text{общ}} - \Phi = \sum_{n=1}^{n=N} \sum_{y=1}^{y=Y} \beta_n \gamma_{n,y} [B]^y [L]^n \quad (11)$$

где $\Delta\Phi$ — изменение закономplexованности M за счет внешнесферной ассоциации ML_n с B .

Неизвестными величинами в уравнении (11) являются значения y и $\gamma_{n,y}$, либо значения β_n и n определяются общезвестными методами¹⁴ по данным $\Phi = [L]$ путем решения уравнения (9). Для нахождения численных значений y и $\gamma_{n,y}$ достаточно измерить $\Delta\Phi$ при нескольких концентрациях лиганда в зависимости от концентрации внешнесферных ионов, а затем составить и решить систему из нескольких уравнений типа уравнения (11).

Расчет констант внешнесферной ассоциации в различных системах проводят^{3,8,9,30-34,36,37} по частным формам уравнения (11). На практике наиболее часто встречаются системы, в которых один комплексный ион ML_N взаимодействует с одним внешнесферным ионом^{9,53} или из двух присутствующих комплексных ионов ML_N и ML_{N-1} первый взаимодействует с двумя, а второй — с одним внешнесферным ионом^{37,38}. При образовании только BML_N уравнение (11) упрощается к виду

$$\Delta\Phi = \gamma_{N,1}[B]\beta_N[L]^N \quad (12)$$

а при образовании BML_N , BML_{N-1} и B_2ML_N — к виду

$$\Delta\Phi = \gamma_{N,1}[B]\beta_N[L]^N + \gamma_{N-1,1}\beta_{N-1}[B][L]^{N-1} + \gamma_{N,2}\beta_N[B]^2[L]^N \quad (13)$$

Полный анализ методов решения и особенностей уравнения (11) дан в работах^{3,39}. На практике до сих пор не исследовались системы, где внешнесферное взаимодействие описывается более сложной формой уравнений (11), чем уравнение (13). Последнее удобно решать графическим методом, сходным с методом Ледена^{14,54}.

Первый этап решения уравнения (13) состоит в построении графической зависимости функции F_1 от концентрации ионов B . Функция F_1 определяется уравнением

$$F_1 = \Delta\Phi[B]^{-1}[L]^{-N}\beta_N^{-1} = \gamma_{N,1} + \gamma_{N-1,1}\beta_{N-1}\beta_N^{-1}[L]^{-1} + \gamma_{N,2}[B] \quad (14)$$

Графической экстраполяцией находят $\lim F_1$ при $[B] \rightarrow 0$

$$\lim_{[B] \rightarrow 0} F_1 = \gamma_{N,1} + \gamma_{N-1,1}\beta_{N-1}\beta_N^{-1}[L]^{-1} \quad (15)$$

В ряде исследованных систем³

$$\gamma_{N,1} \gg \gamma_{N-1,1}\beta_{N-1}\beta_N^{-1}[L]^{-1} \quad (16)$$

В таких случаях $\lim_{[B] \rightarrow 0} F_1 = \gamma_{N,1}$

Если оба члена правой части уравнения (15) соизмеримы, то для нахождения значений $\gamma_{N,1}$ и $\gamma_{N-1,1}$ необходимо определить F_1 не менее чем при двух концентрациях лиганда, а затем составить и решить систему из двух уравнений типа уравнения (15). Решение этой системы дает значения $\gamma_{N,1}$ и $\gamma_{N-1,1}$.

Значения функции F_1 часто нельзя измерить при нескольких концентрациях лиганда, в то же время оба члена правой части уравнения (15) соизмеримы. Например, так обстоял вопрос при изучении внешнесферных ассоциатов бромидных комплексов цинка^{37,40} или хлоридных комплексов двухвалентного свинца с катионами тяжелых щелочных металлов^{38,39}. Названные комплексы и изучались в 4 M растворах $Li(ClO_4, L)$, а внешнесферную ассоциацию приходилось изучать в 4 M растворах $(Li, B)L$, либо совместное нахождение в 4 M растворах $(Li, B)(ClO_4, L)$ катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ , а также перхлорат-анионов невозможно из-за низкой растворимости перхлора-

тов тяжелых щелочных металлов. В таких случаях^{3,37-40} значения F_1 были определены для 3 и 4 M растворов $(\text{Li}, \text{B})\text{L}$. С использованием линейной зависимости F_1 от ионной силы раствора^{55,56} были найдены значения F_1 для 3,1 и 3,9 M растворов $(\text{Li}, \text{B})\text{L}$. Затем составлялись системы из двух уравнений типа (15). Одна система была составлена по данным для 3,0 и 3,1, а другая — для 3,9 и 4,0 M растворов $(\text{Li}, \text{B})\text{L}$. Решение этих систем привело к значениям γ_N и γ_{N-1} для 3,0 и 4,0 M растворов $(\text{Li}, \text{B})\text{L}$. Описанный способ нахождения γ_N и γ_{N-1} основан на допущении, что константы внешнесферной ассоциации остаются постоянными при изменении ионной силы растворов от 3,0 до 3,1 и от 4,0 до 4,1. Возможность подобного допущения подтверждается опытными данными³.

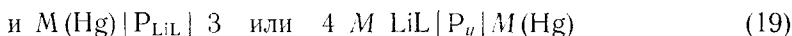
После определения $\lim F_1$ при $[\text{B}] \rightarrow 0$ уравнение (11) преобразуют к виду

$$F_2 = (\Delta\Phi - \lim F_1) [\text{B}]^{-1} = \gamma_{N,2} \quad (17)$$

и вычисляют значения $\gamma_{N,2}$. В ряде исследованных систем при таком способе вычисления $\gamma_{N,2}$ было обнаружено³, что значения функции F_2 изменяются с концентрацией B, тогда определяли $\lim F_2$ при $[\text{B}] \rightarrow 0$ и расчеты $\gamma_{N,2}$ приводили так же, как и $\gamma_{N,1}$.

4. Наиболее распространенные методы определения констант внешнесферной ассоциации

За последние годы в литературе появились многочисленные данные^{8, 9, 30-34, 37-46} о константах ассоциации лабильных комплексных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Подавляющая часть этих данных получена потенциометрическим методом. Обычно измерялись э. д. с. элементов типа



где M — таллий, свинец, висмут, цинк, кадмий и т. д., а L — хлорид-, бромид-, роданид-, иодид-, нитрат- и другие анионы. Растворы $\text{P}_{\text{LiClO}_4}$ содержали 0,0001—0,05 M перхлората катиона M в 3 или 4 M растворе перхлората лития, а растворы P_{LiL} содержали 0,0001—0,05 M L_j в 3 или 4 M растворе LiL. Растворы P_x готовили смешением растворов $\text{P}_{\text{LiClO}_4}$ и P_{LiL} , а растворы P_y — смешением растворов P_{LiL} и P_{BL} . Последние содержали 0,0001—0,05 M L_j в 3 или 4 M растворе BL. Для подавления гидролиза M все исследованные растворы имели постоянную кислотность, которая в зависимости от устойчивости гидроксокомплексов M лежала в пределах 0,001—1,0 г-ион H⁺/л.

Описаны в литературе и другие варианты потенциометрического метода определения констант внешнесферной ассоциации^{3, 30}, но они применялись сравнительно редко.

В ряде работ для определения констант внешнесферной ассоциации проводили полярографические исследования^{3, 30}. В основе полярографического метода лежало измерение сдвигов потенциала полуволны центрального иона M в зависимости от концентрации L в растворах, аналогичных по составу P_x в элементе (18), и в зависимости от концентрации катионов B в растворах, аналогичных по составу P_y в элементе (19).

Основным недостатком рассматриваемых вариантов потенциометрического и полярографического методов исследования взаимодействий в растворах P_x и P_y является измерение суммарных э. д. с. или сдвигов потенциала полуволны, обусловленных ассоциацией и диффузией. Термо-

динамика не дает возможности отделить эффект диффузии (диффузионный потенциал) от эффекта изменения коэффициентов активности⁵⁷. На практике измеряют условно-диффузионные потенциалы, включающие в себя диффузию и изменение коэффициентов активности⁵¹.

Для повышения точности потенциометрического и полярографического методов изучения ассоциации в элементах (18) и (19) были определены диффузионные потенциалы^{3, 58}. Измерение последних проводили методом проточных контактов^{59–61, 122}.

Низкая растворимость солей типа ML_i или B_yML_n позволяет определять константы внешнесферной ассоциации по данным метода растворимости^{39, 62–65}.

В многочисленных работах измеряли растворимость галогенидов и роданида одновалентного таллия^{9, 35, 66–68}, двухвалентного свинца^{36, 39, 69}, серебра⁷⁰ и других малорастворимых солей различного состава^{40, 64, 65} обычно в растворах с постоянными по величине ионными силами. По этим данным вычисляли константы внешнесферной ассоциации^{9, 32, 36, 39, 40, 53, 66, 67, 70}.

Точные значения произведений растворимости малорастворимых солей необходимы для вычисления констант устойчивости комплексных ионов и констант внешнесферной ассоциации по данным метода растворимости^{14, 16}. В большинстве систем, где вычислялись константы внешнесферной ассоциации по данным метода растворимости, произведения растворимости определяли потенциометрическим методом^{35, 36, 39, 69}.

Описана^{44, 45} методика вычисления констант внешнесферной ассоциации анионов Bg_3 и $Fe(SCN)^{3-n}$, где $n=4–6$, по распределению Bg_2 или $H[Fe(SCN)_4]$ между CCl_4 или диэтиловым эфиром и 3 M растворами (Li , H , B) L . В основе экстракционного метода определения констант внешнесферной ассоциации лежало измерение коэффициентов распределения Bg_2 и Fe^{3+} при различных концентрациях внешнесферных катионов^{40, 44, 45}.

Спектрофотометрический метод неприменим для исследования малоустойчивых внешнесферных ассоциатов, ибо последние представляют собой ионные пары, образование которых не сопровождается существенным изменением спектров поглощения простых или комплексных ионов^{3, 40, 44, 71}. Спектрофотометрический метод, так же как и метод электропроводности, является наиболее распространенным методом изучения устойчивых внешнесферных ассоциатов, образованных высокозарядными, весьма стабильными или весьма инертными комплексными ионами²².

Спектрофотометрический метод неоднократно применяли для изучения ассоциации комплексных катионов с внешнесферными анионами, ибо при их взаимодействии обычно происходит изменение спектра ML_n ^{72–76}.

Известны работы⁷⁷ по изучению внешнесферной ассоциации ионообменным методом с применением катионитов и анионитов.

Данные прямых калориметрических измерений^{3, 40} и температурная зависимость констант внешнесферной ассоциации^{9, 30, 39, 41} применяли для вычисления изменений энталпии в процессах внешнесферного взаимодействия.

5. О подчинении процесса внешнесферной ассоциации закону действия масс

Изменение констант устойчивости комплексных ионов с переходом от одной солевой среды к другой объясняют^{14, 16} изменением коэффициентов активности M , L и ML_n , ибо

$$\beta_n^0 = \beta_n \cdot f_{ML_n} \cdot f_M^{-1} \cdot f_L^{-n} \quad (20)$$

где β_n^0 — константы устойчивости, относящиеся к раствору с нулевой ионной силой, β_n — константы устойчивости, относящиеся к раствору с определенной солевой средой, а f с различными символами — коэффициенты активности частиц, обозначенных символами. Однако такое объяснение влияния солевой среды на процесс комплексообразования в растворах формально, так как при этом забывают, что любые значительные изменения коэффициентов активности неизбежно связаны с определенными химическими процессами.

Показано⁵¹, что на коэффициенты активности ионов мало влияют ионы того же знака, но сильно влияют ионы обратного знака. Это объясняется структурой растворов электролитов⁵⁷, где каждый ион окружен атмосферой из ионов обратного знака. Естественно, что любые ионы с зарядами различного знака притягиваются друг к другу в соответствии с законом Кулона, образуя разнотипные ассоциаты. Процесс образования любых ассоциатов, обычно описываемый в растворах сильных электролитов коэффициентами активности, можно характеризовать константами закона действия масс³, если известен тип образующегося ассоциата и исключено влияние побочных процессов. Еще Измайлов подчеркивал⁷⁸, что «свойства любых электролитов в неводных и даже в водных растворах следует описывать на основе процесса, подчиняющегося закону действия масс».

Часто удается выделить долю влияния ионной среды на комплексообразование в растворах, связанную с определенным ассоциационным процессом^{3, 30}. Известны системы⁷⁹, поведение которых одни исследователи описывают формальными значениями коэффициентов активности, а другие — константами закона действия масс.

ТАБЛИЦА 1

Константы внешнесферной ассоциации ML_n в 4 M растворах (Li, B)L при 25°

Внешнесферные катионы	Комплексные анионы	Константы внешнесферной ассоциации, вычисленные по данным			Ссылки на литературу
		потенциометрического метода	полиэлектрохимического метода	метода растворимости	
Na ⁺	TlCl ₂ ⁻	0,10	—	0,08	32
K ⁺	TlCl ₂ ⁻	0,14	0,15	0,15	30,32
Cs ⁺	TlCl ₂ ⁻	0,22	—	0,25	3,32
Na ⁺	PbCl ₄ ²⁻	0,73	0,73	0,52 *	3,36
Na ⁺	PbBr ₄ ²⁻	0,41	0,15	0,16	3,30
Na ⁺	CdCl ₄ ²⁻	0,50	0,51	—	3,33
Na ⁺	Pb(NO ₃) ₄ ²⁻	0,47	0,51	—	3,8
K ⁺	PbCl ₄ ²⁻	2,4	1,9	2,0	3,30
K ⁺	Tl(SCN) ₄ ²⁻	0,70	0,70	0,80	3,53
K ⁺	PbBr ₄ ²⁻	1,0	—	0,95	3,32

* Относится к 3 M растворам (Li, B)Cl

До появления работ^{32, 33} влияние солевой среды на константы устойчивости малостабильных комплексных ионов всегда характеризовали изменениями коэффициентов активности. Опыты и расчеты показали^{3, 30, 32, 39}, что константы внешнесферной ассоциации, вычисленные по данным о влиянии солевой среды на комплексообразование в растворах в соответствии с описанной выше методикой, остаются практически постоянными при изменении концентрации реагирующих компонентов в сотни раз и при определении различными методами. Правильность этого положения подтверждают данные табл. 1.

Разными методами (табл. 1) определены константы внешнесферной ассоциации в таких системах, где их изменения можно было ожидать в максимальной степени³, например вследствие изменения коэффициентов активности, вследствие очень низкой устойчивости комплексных ионов или вследствие влияния различных побочных процессов. Ошибки определения констант внешнесферной ассоциации, сведенные в табл. 1, составляют не менее $\pm 5\text{--}40\%$ ³. Во всех исследованных системах (кроме $\text{Na}^+\text{--PbBr}_4^{2-}$) изменение концентрации ML_n в 10—500 раз изменяло константы не более чем на 10%. Разброс в значениях констант, найденных по данным потенциометрического и полярографического методов и по измерению растворимости, редко превосходил $\pm 10\%$.

От метода определения и концентраций реагирующих веществ не зависят только значения констант ассоциации комплексных ионов с первым ионом внешней сферы. При расчетах вторых и третьих констант внешнесферной ассоциации изменение концентрации ML_n и особенно метода измерения $\Delta\Phi$ изменяло $\gamma_{n,y}$ более чем на 20—80%³.

Разные методы исследования комплексообразования в растворах в различной степени чувствительны к изменениям коэффициентов активности реагирующих и образующихся ионов⁴⁸, поэтому для вычисления констант внешнесферной ассоциации [по уравнению (11) или его разновидностям] закомплексованность M с L и закомплексованность M с L и V следует измерять одним и тем же методом. Такого правила приходится придерживаться при изучении стабильности внешнесферных ассоциатов комплексных ионов с $\beta_1 < 100$, ибо в таких системах приходится заменять более 20% инертных ионов на лиганды³⁹. В вычислениях констант внешнесферной ассоциации используются константы устойчивости наиболее крупных комплексных ионов, т. е. константы ML_V , ML_{V-1} и т. д. Значение β_V в максимальной мере зависит от изменений коэффициентов активности при изменениях состава постоянной по величине ионной среды^{39, 69, 80}. Так, значения констант устойчивости PbCl_n^{2-n} с $n=1\text{--}3$ остаются постоянными в 3 M растворах смеси перхлората и хлорида лития, но константа устойчивости PbCl_4^{2-} по данным метода растворимости составляет 52 ± 12 ³⁶, а по данным потенциометрического исследования — 11 ± 2 ⁸⁰. Это объясняется тем, что ион PbCl_4^{2-} образуется в 3 M растворах $\text{Li}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$ при концентрации хлорид-ионов $> 0,6 \text{ г-ион/l}$, т. е. в той области концентраций хлорид-ионов, где замена ClO_4^- на Cl^- изменяет коэффициенты активности двухзарядного катиона свинца³⁶. Следовательно, константа устойчивости ионов PbCl_4^{2-} , найденная для 3 M растворов $\text{Li}(\text{ClO}_4, \text{Cl})$, включает в себя как эффект взаимодействия катиона свинца с четвертым хлорид-ионом, так и изменение коэффициентов активности. Чтобы эффект изменения последних не влиял на значение констант внешнесферной ассоциации PbCl_4^{2-} , его следует исключить путем использования значений β_V , вычисленных по данным такого же метода, что и $\Delta\Phi$.

Интересно отметить, что потенциометрический и полярографический методы определения констант устойчивости комплексных ионов в 3 и 4 M растворах $\text{Li}(\text{ClO}_4, \text{L})$, по-видимому, в одинаковой мере отражают изменения

коэффициентов активности за счет изменения состава постоянной по величине ионной среды³.

Значения вторых констант внешнесферной ассоциации при их вычислении по уравнению (13) определяются тангенсом угла наклона прямой $F_1 - [B]$. Замена более 20% катионов лития на катионы других металлов в 3—4 M растворах (Li, B)L может приводить к изменению коэффициентов активности реагирующих ионов^{35,39}. Отсюда угол наклона прямой $F_1 - [B]$, а следовательно, и $\gamma_{n,2}$ может меняться с изменением метода измерения $\Delta\Phi$ и с концентрацией ML_n .

При высоких концентрациях B в растворах (Li, B)L образуется значительное количество ассоциатов BML_n . Среднестатистический заряд ML_n выше, чем заряд BML_n . Отсюда ассоциат BML_n обладает более высокой способностью присоединять дополнительный ион лиганда, чем свободный ион ML_n . Можно предполагать³, что подавляющая часть изменения коэффициентов активности M, L и ML_n в 3—4 M растворах (Li,B)L с $[B]$ более 0,5—2,0 г-ион/л связана с превращением BML_n в BML_{n+1} . Справедливость подобного объяснения подтверждается многочисленными литературными данными³, указывающими на увеличение n у ML_n с увеличением способности внешнесферных ионов к ассоциации с комплексными ионами.

6. Некоторые закономерности внешнесферной ассоциации

Для формулировки закономерностей внешнесферной ассоциации используются³ значения только первых констант ассоциации, так как значения $\gamma_{n,y}$ с $y > 1$ являются условными¹⁴.

Первые константы внешнесферной ассоциации комплексных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов зависят от размера внешнесферных катионов и в зависимости от радиуса последних изменяются в соответствии с уравнением

$$\gamma_{n,1} = A(r_B - C) \quad (21)$$

где A и C — постоянные величины, которые меняются с изменением M, L или заряда ML_n , а r_B — радиусы внешнесферных катионов по Гольдшмидту (в Å). Справедливость уравнения (21), так же как справедливость нижеследующих положений настоящего раздела, подтверждается данными табл. 2—4.

Константы внешнесферной ассоциации большинства лабильных, малоустойчивых хлоридных комплексов изменяются в соответствии с уравнением (21) при $C=0,78$, что численно равно кристаллографическому радиусу катиона Li^+ . Константы ассоциации бромидных, нитратных, рованидных и некоторых других типов комплексных анионов^{3,40} характеризуются уравнением (21) с C, лежащим в пределах 0,7—1,1 (табл. 2).

Константы внешнесферной ассоциации феррицианидных и других инертных, высокоустойчивых комплексных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов удкладываютя в рамки уравнения

$$\lg \gamma_{n,1} = Ar_B - C \quad (22)$$

хотя в пределах ошибок определения констант описываются и уравнения (21)^{40,65} (табл. 3).

Константы внешнесферной ассоциации комплексных анионов низкой устойчивости с катионами цезия (табл. 2) иногда оказываются выше или ниже вычисленных по уравнению (21). Повышенные значения $\gamma_{n,1}$ объясняются³¹ включением в величину константы увеличения закомплексованности M за счет

ТАБЛИЦА 2

Константы внешнесферной ассоциации комплексных анионов при 25°

Комплексные анионы	Константы ассоциации с катионами					Метод определения *	Среда	Ссылки на литературу
	натрия	калия	рубидия	цеозия	аммония			
TlCl ₂ ⁻	0,10	0,14	0,20**	0,22	—	E	4 M (Li, B) Cl	32
PbCl ₄ ²⁻	0,73	2,1	2,8	3,4	—	E	То же	3,38
PbCl ₄ ²⁻	0,72	2,1	2,6	3,1	1,0	E	3 M (Li, B) Cl	38,39
PbCl ₄ ²⁻	0,14	0,23	—	1,0	0,9	E	3 M (Li, H, B) Cl с [H ⁺] = 1	3,39
BiCl ₆ ³⁻	0,55	1,5	2,0	2,5	1,3	E	То же	31
ZnCl ₄ ²⁻	0,40	>1,0	—	—	—	E	4 M (Li, B) Cl	3
CdCl ₄ ²⁻	0,50	1,35	1,8	2,25	0,80	E	То же	33
HgCl ₄ ²⁻	0,78	1,5	2,0	—	—	E	0,1 M B ₂ [HgCl ₄]	3
ZnCl ₃ ⁻	0,15	0,52	0,70	1,2	—	E	4 M (Li, B) Cl	3
SnCl ₃ ⁻	0,10	0,50	—	—	—	E	То же	3
PbCl ₃ ⁻	0,12	0,53	0,71	0,88	—	E	»	38,39
PbCl ₃ ⁻	0,09	0,49	0,62	0,82	—	E	3 M (Li, B) Cl	38,39
ZnBr ₄ ²⁻	0,39	1,4	1,6	1,6	1,2	E	3 M (Li, B) Br	37,41
ZnBr ₄ ²⁻	0,46	1,2	1,5	2,4	1,4	E	4 M (Li, B) Br	37,41
PbBr ₄ ²⁻	0,11	1,0	1,4	1,8	—	E	То же	3,32
CdBr ₄ ²⁻	0,05	0,15	0,22	0,35	—	E	»	3,81
Pb(NO ₃) ₄ ²⁻	0,47	1,4	—	—	—	E	4 M (Li, B) NO ₃	8
Zn(SCN) ₄ ²⁻	0,052	0,17	0,23	0,72	0,23	E	4 M (Li, B) SCN	40,46
Zn(SCN) ₃ ⁻	0,043	0,042	0,057	0,18	0,057	E	То же	40,46
Pb(SCN) ₃ ⁻	0,015	0,040	0,058	0,074	—	E	»	3,43
Tl(SCN) ₄ ³⁻	0,30	0,80	—	—	—	P	»	3,53
Fe(SCN) ₄ ⁻	0,009	0,060	0,090	0,43	0,082	Э	3 M (Li, B) SCN	40,46
Fe(SCN) ₅ ²⁻	0,036	0,24	0,36	0,50	0,33	Э	То же	40,46
Fe(SCN) ₆ ³⁻	0,081	0,55	0,81	1,43	0,74	Э	»	40,46
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,17	0,38	—	0,55	—	P	3 M (Li, B) Cl	40,65
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,41	—	—	—	—	P	3 M (Li, B) NO ₃	40,65
TlI ₄ ³⁻	0,05	0,20	—	—	—	P	4 M (Li, B) I ***	3
ZnI ₄ ²⁻	—	0,25	—	—	—	E	То же	4
ZnI ₃ ⁻	—	0,06	—	—	—	E	»	40
Br ₃ ⁻	0,02	0,30	—	0,80	—	Э	3 M (Li, B) Br	45
ZnBr ₃ ⁻	0,10	0,30	0,40	0,50	0,30	E	4 M (Li, B) Br	37,40
ZnBr ₃ ⁻	0,14	0,29	0,43	0,86	0,43	E	3 M (Li, B) Br	37,40
Cl ⁻	0,2	0,4	0,6	0,8	—	****	****	82

* E — потенциометрический метод, P — метод растворимости, Э — метод экстракции.

** Вычислена по данным метода растворимости.

*** В расчетах использована константа устойчивости иона TlI₄³⁻, найденная для 4 M растворов Na(ClO₄, I), а не для 4 M растворов Li(ClO₄, I).**** Константы относятся к раствору с нулевой ионной силой и вычислены по уравнению Фуосса — Онзагера ⁸².Тем же методом найдено ⁸², что константы устойчивости Na+(H₂O)_xBr⁻, K+(H₂O)_xBr⁻, Na+(H₂O)_xI⁻ и K+(H₂O)_xI⁻ равны соответственно 0,2; 0,4; 0 и 0,3.

возрастания n в CsML_n . Такое положение, по-видимому, имеет место у константы внешнесферной ассоциации иона ZnCl_3^- с катионом Cs^+ (табл. 2). Вообще возможность включения эффекта внутрисферного взаимодействия в значение первой константы внешнесферной ассоциации возрастает с уменьшением устойчивости связей $M-L$ и с увеличением устойчивости связей $B-ML_n^3$. Отсюда можно ожидать, что при очень низких значениях β_n и высоких значениях $\gamma_{n,1}$ значения последних будут зависеть от концентрации ML_n и от метода определения констант внешнесферной ассоциации.

Пониженные значения $\gamma_{n,1}$, по сравнению с вычисленными по уравнению (21), объясняются заметным различием между общей и равновесной концентрациями лиганда при использовании в расчетах C_L . В ряду катионов щелочных металлов устойчивость ионных пар $B(\text{H}_2\text{O})_xL$ увеличивается от лития к цезию³² при $L = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- и т. д., кроме OH^- , CH_3COO^- и т. д.³². Следовательно, максимальные различия между C_L и $[L]$ в системах, характеристики которых приведены в табл. 2, могли быть при $B = \text{Cs}^+$.

Уменьшение заряда и уменьшение размеров гидратированных комплексных анионов влечет за собой уменьшение констант внешнесферной ассоциации (табл. 2). Показано^{3,40}, что в рядах комплексных анионов TlCl_2^- , PbCl_4^{2-} , BiCl_6^{3-} ; ZnBr_3^- , ZnBr_4^{2-} и PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} константы внешнесферной ассоциации изменяются в соответствии с уравнением

$$\gamma_{n,1} = \gamma \cdot Z^2 \quad (23)$$

где Z — заряд комплексного аниона, а γ без символов — константа внешнесферной ассоциации однозарядного комплексного аниона. В некоторых системах^{44,46} это уравнение использовано для вычисления γ_N и γ_{N-1} по $\lim F_1$ при $[B] \rightarrow 0$ [см. уравнение (15)]. Например, так вычислены константы внешнесферной ассоциации ионов $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ при $n = 4 - 6$ с катионами аммония и щелочных металлов⁴⁴ (табл. 2).

Уравнение (23) справедливо для констант внешнесферной ассоциации, относящихся к одному и тому же стандартному состоянию. В рамках этого уравнения не укладываются константы внешнесферной ассоциации анионов PbCl_4^{2-} , найденные для 3 M растворов (Li , B) Cl , и константы внешнесферной ассоциации анионов BiCl_6^{3-} , найденные для 3 M растворов (Li , H , B) Cl с $[\text{H}^+] = 1$ г-ион/л (табл. 2), ибо значительная часть ионов BiCl_6^{3-} в растворах с $[\text{H}^+] = 1$ г-ион/л связана в ассоциаты $[\text{HBiCl}_6]^{2-}$, которые и ассоциируются с катионами щелочных металлов. Анионы TlCl_2^- практически не ассоциируются с H^+ , поэтому на константы образования внешнесферных ассоциатов BTlCl_2 замена Li^+ на H^+ в 4 M растворах (Li , B) Cl почти не влияет³, так же как и переход от 4 к 3 M растворам (Li , B) Cl .

В ряду комплексных анионов ZnCl_4^{2-} , CdCl_4^{2-} , HgCl_4^{2-} и PbCl_4^{2-} константы ассоциации с катионами щелочных металлов возрастают (табл. 2) обратно пропорционально кристаллографическим радиусам центральных ионов³. Склонность к гидратации увеличивается в обратном ряду центральных ионов, а размеры гидратированных анионов MCl_4^{2-} , по-видимому, уменьшаются по приведенному выше ряду.

Природа центрального иона не влияет на константы внешнесферной ассоциации однозарядных комплексных анионов (табл. 2). Комплексные анионы ZnCl_3^- , PbCl_3^- и SnCl_3^- имеют одинаковые константы ассоциации с катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ . Однозарядные анионы TlCl_2^- имеют иные значения констант внешнесферной ассоциации, чем ионы MCl_3^- . Это объясняется разли-

чием в размерах гидратированных анионов $TiCl_2^-$ и MCl_3^- , а возможно, и рядом других факторов³.

Константы внешнесферной ассоциации анионов MBr_4^{2-} уменьшаются по ряду Zn, Pb, Cd (табл. 2), что отличает закономерность изменения констант внешнесферной ассоциации бромидных комплексов в зависимости от природы центрального иона, от аналогичной закономерности у хлоридных комплексов MCl_4^{2-} . Высокие значения констант внешнесферной ассоциации у $B^+ZnBr_4^{2-n}$ объяснены⁴⁰ низкой устойчивостью $ZnBr_n^{2-n}$ и вкладом в значение $\gamma_{n,1}$ эффекта увеличения n у $ZnBr_n^{2-n}$. Однако такое объяснение нельзя считать убедительным³. К сожалению, константы внешнесферной ассоциации у анионов $ZnBr_4^{2-n}$ определены только одним методом потенциометрии⁴⁰.

Устойчивость внешнесферных ассоциатов, образованных комплексными анионами ML_n^- и ML_n^{2-} , уменьшается с увеличением размеров лиганда (табл. 2). Например, константы образования внешнесферных ассоциатов $BPbL_4$, где В — катионы Na^+ и K^+ , а L — хлорид-, бромид- и нитрат-анионы, в также константы образования ассоциатов $BZnL_3$, где L — хлорид-, бромид- и иодид-анионы, уменьшаются прямо пропорционально кристаллографическим радиусам лигандов⁴⁰. По-видимому, значения $\gamma_{n,1}$ всегда уменьшаются симметрично размерам лиганда, если значения констант внешнесферной ассоциации определены с достаточной степенью надежности³.

Константы внешнесферной ассоциации роданидных комплексов имеют очень низкие значения по сравнению с галогенидными комплексами (табл. 2). Можно предполагать³, что ионные пары $B^+(H_2O)_x(SCN)^-$ устойчивее аналогичных соединений с хлорид- и бромид-анионами, и, следовательно, при расчете констант внешнесферной ассоциации у роданидных комплексов в 3—4 M растворах ($Li, B)SCN$ необходимо учитывать различие между общей и равновесной концентрациями роданидных ионов, которое значительно меньше в системах с галогенидными комплексами.

ТАБЛИЦА 3

Константы устойчивости ассоциатов $B^{2+}[Fe(CN)_6]^{3-}$
при 25°

B	Среда	Константы устойчивости	Метод определения*	Ссылки на литературу
K^+	0 **	16,6	Эл	82
K^+	3 M (Li, K) Cl	0,38	Р	40,65
Mg^{2+}	0	610	Эл	83
Mg^{2+}	3 N (Li, Mg) Cl ***	0,094	Р	40,65
Sr^{2+}	0	710	Эл	83
Sr^{2+}	3 N (Li, Sr) Cl	0,17	Р	40,65
Ba^{2+}	0	760	Эл	83
Ba^{2+}	3 N (Li, Ba) Cl	0,25	Р	40,65

* Эл — метод электропроводности, Р — метод растягиваемости.

** 0 — растворы с нулевой ионной силой.

*** (Li, Mg) Cl — смеси хлорида лития с хлоридом магния.

ных анионов с катионами щелочных металлов уменьшаются при переходе от растворов с нулевой ионной силой к растворам с ионной силой, равной трем, в значительно меньшей степени, чем аналогичные характеристики катионов щелочноземельных металлов. В растворах с ионной силой, равной трем, константы внешнесферной ассоциации, например феррицианидных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, почти одинаковы, но в растворах с нулевой ионной силой константы присоединения катионов щелочноземельных металлов в десятки

раз выше констант присоединения катионов щелочных металлов (табл. 3).

Уменьшение различий между константами присоединения катионов щелочных и щелочноземельных металлов при переходе от растворов с нулевой ионной силой к растворам с ионной силой, равной трем, объясняется³ (табл. 3) увеличением взаимодействия катионов щелочноземельных металлов с анионами-лигандами или анионами солевой среды при увеличении ионной силы раствора⁸⁴. Катионы щелочных металлов так же ассоциируются с лигандами или анионами солевой среды, как и катионы щелочноземельных металлов, но это взаимодействие не оказывается в значительной степени на значениях констант внешнесферной ассоциации, если $[ML_n] \ll [B]$. В растворах с равными отношениями $[ML_n]/[B]$ и $[L]/[B]$ ассоциаты $B(H_2O)_xL^*$ устойчивее ассоциатов $B(H_2O)_xML_n$, если заряды L и ML_n равны. Справедливость последнего положения подтверждается изучением электропроводности в 3– N растворах смесей хлорида кадмия с хлоридами щелочных металлов при равных концентрациях $CdCl_2$ и BCl ^{3, 85}, а также потенциометрическими исследованиями устойчивости хлоридных комплексов кадмия при $C_{Cd}=0,001$ – $0,01$ г-ион/л и высоких концентрациях (до 5 М) хлоридов щелочных металлов^{41, 87}. Данные метода электропроводности указывают на увеличение закомплексованности кадмия по ряду хлорид цезия — хлорид лития, а данные потенциометрического исследования свидетельствуют о росте закомплексованности кадмия в ряду хлорид лития — хлорид цезия. Следовательно³², в растворах с равными концентрациями хлоридов кадмия и щелочных металлов поведение системы определяется образованием $B^+(H_2O)_xCl^-$, а в растворах с низкими концентрациями кадмия — образованием $B^+(H_2O)_x CdCl_3^-$, ибо устойчивость ассоциатов обоих типов возрастает от лития к цезию.

Устойчивость внешнесферных ассоциатов ML_n с катионами щелочных и щелочноземельных металлов возрастает обратно или прямо пропорционально размерам последних³. При ассоциации без разрушения гидратных оболочек катионов щелочных и щелочноземельных металлов устойчивость внешнесферных ассоциатов увеличивается в рядах литий — цезий и магний — барий, а при взаимодействии с разрушением гидратных оболочек устойчивость увеличивается в обратном направлении. Отсюда вытекает, что все ассоциаты, константы устойчивости которых сведены в табл. 2 и 3, образуются без полного разрушения гидратных оболочек внешнесферных катионов, однако константы внешнесферной ассоциации являются прямолинейными функциями кристаллографических радиусов внешнесферных ионов. В исследованных условиях (3–4 М растворы инертных солей) радиусы гидратированных катионов щелочных металлов, по-видимому, являются обратно пропорциональной функцией кристаллографических радиусов этих катионов³; отсюда ясно, почему константы внешнесферной ассоциации укладываются в рамки уравнений (21) и (22).

В ряде работ^{3, 9, 31, 32, 40, 41, 81} определены изменения энталпии и энтропии в ходе процессов внешнесферной ассоциации. Цифровой материал табл. 4, собранный из различных работ, показывает, что взаимодействие одно-, двух- и трехзарядных комплексных анионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов сопровождается значительным уменьшением энталпии и энтропии. Уменьшение энтропии еще раз указывает

* Константы устойчивости $B^+(H_2O)_xCl^-$ в 3–4 М растворах $(Li, B)Cl$ при $B = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ равны 0,4, 0,8, 1,2 и 1,6⁸⁶, если переход от растворов с $\mu=0$ к растворам с $\mu=3$ – 4 увеличивает константы устойчивости в два раза.

ТАБЛИЦА 4
Изменение энтропии в процессах образования BML_n при 25°

Комплексные анионы	Изменение энтропии в эн. сд. в процессах ассоциации с катионами				Среда	Ссылки на литературу
	натрия	калия	рубидия	цезия		
$TlCl_2^-$	-22	-21	-21	-20	4 M (Li, B) Cl	3, 9
$PbCl_4^-$	-	-4	-4	-4	3 M (Li, B) Cl	39
$BiCl_6^{3-}$	-5,0	-3,2	-3,2	-2,9	3 M (Li, H, B) Cl при $[H^+] = 1$	31
$CdCl_4^{2-}$	-26	-23	-22	-20	4 M (Li, B) Cl	41
$CdBr_4^{2-}$	-	-29	-27	-23	4 M (Li, B) Br	81
$PbBr_4^{2-}$	-17	-17	-15	-14	4 M (Li, B) Br	3, 32

на взаимодействие без полного разрушения гидратных оболочек катионов щелочных металлов⁸⁸.

Внешнесферное взаимодействие четырех-, пяти- и некоторых трехзарядных анионов сопровождается увеличением энтропии²⁴. Также протекает взаимодействие одно-, двух- и трехзарядных комплексных анионов с малогидратированными или высокозарядными (выше трех) внешнесферными катионами⁸⁹⁻⁹¹.

Увеличение заряда или уменьшение размера комплексного аниона или внешнесферного катиона приводит к меньшему уменьшению энтропии в ходе внешнесферной ассоциации (табл. 4). Одинаковое уменьшение энтропии при ассоциации с катионами щелочных металлов анионов $PbCl_4^{2-}$ и $BiCl_6^{3-}$ объясняется высокой кислотностью растворов *, где изучались внешнесферные ассоциаты хлоридных комплексов висмута (табл. 4). В присутствии водородных ионов даже двухзарядные анионы $PbCl_4^{2-}$ взаимодействуют по реакции



с константой равновесия, равной пяти³.

Показано^{9, 31, 39, 41}, что изменение энтропии в ходе внешнесферной ассоциации одного комплексного аниона с различными катионами щелочных металлов описывается уравнением

$$\Delta S = 0,1Q_B + A \quad (26)$$

где Q_B — теплоты гидратации катионов щелочных металлов, а A — постоянная. Однако низкая точность определения изменения энтропии требует многократной проверки справедливости этого положения³. Такие сомнения вызывает и то, что уравнение типа (26) характеризует изменение энтропии в процессах замещения, а не в процессах присоединения¹⁶.

Недавно был применен прямой калориметрический метод измерения изменений энталпии в ходе ассоциации катионов щелочных и щелочноzemельных металлов с феррицианидными анионами^{40, 65}. Это повысило

* Ион $BiCl_6^{3-}$ в силу кислых растворах переходит в $HBiCl_6^{2-}$, который образует $B^+(H_2O)_xHBiCl_6^{2-}$ с более положительным ΔS , чем $BiCl_6^{3-}$.

точность определения изменений энтропии. Точные данные показали⁶⁵, что ассоциация ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ с катионами натрия, калия, магния и бария в 3 N растворах смесей хлорида лития с хлоридами исследованных металлов сопровождается уменьшением энтропии на 15—17 энтр. ед., причем значение ΔS , по-видимому, не зависит от природы внешнесферного катиона.

Ассоциация с уменьшением числа частиц на единицу сопровождается уменьшением энтропии на ~ 17 энтр. ед.^{20, 92}. Эта величина почти не зависит от природы взаимодействующих частиц. Такое положение в сочетании с экспериментальными данными^{40, 65} показывает, что ассоциация феррицианид-ионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов протекает без разрушения гидратных оболочек взаимодействующих ионов. Спектрофотометрическое исследование подтверждает⁶⁵ справедливость этого вывода, но указывает на разрушение гидратных оболочек при ассоциации K^+ с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в 3 M растворах $(\text{Li}, \text{K})\text{Cl}$.

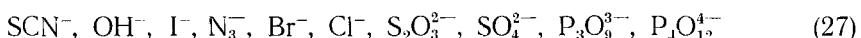
Взаимодействие комплексных анионов с высокозарядными ($Z > 2$), слабогидратированными или склонными к образованию ковалентных связей катионами обычно сопровождается увеличением энтропии и изменениями в УФ области спектра ML_n и B ^{22, 87, 89, 90}. Названные факты свидетельствуют о возникновении непосредственных (без наличия растворителя на линии связи $\text{B}-\text{ML}_n$) связей между комплексными анионами и указанными типами внешнесферных катионов.

Нитрат-, сульфат-, фосфат- и подобные им ионы представляют собой комплексные анионы, которые не диссоциируют в водных растворах. Ассоциация таких анионов с различными катионами может протекать как процесс комплексообразования и как процесс внешнесферной ассоциации, что зависит от природы взаимодействующих ионов. Например, Tl^+ образует в 3 N растворах $\text{Li}(\text{ClO}_4, \text{L})$ только ионные пары $\text{Tl}^+(\text{H}_2\text{O})_x\text{NO}_2^-$ с нитрат-анионами, но дает типичные комплексы с пирофосфат-анионами¹⁵. Промежуточное положение занимают сульфатные ассоциаты таллия⁹³. Высокозарядные и склонные к образованию устойчивых гибридных связей катионы образуют типичные комплексные ионы как с пирофосфат- и сульфат-анионами, так и с нитрат-анионами²². Ярко выраженная ступенчатость образования отличает внутрисферные комплексы от внешнесферных. Закономерности взаимодействия недиссоциированных комплексных анионов с катионами многократно рассматривались в литературе^{5, 16}.

До сих пор нет данных об ассоциации лабильных и малоустойчивых комплексных катионов с внешнесферными анионами, зато внешнесферную ассоциацию инертных и стабильных комплексных катионов изучали многочисленные исследователи²². Наиболее полно и многократно изучены внешнесферные ассоциаты иона $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, однако данные о константах устойчивости этих ассоциатов весьма противоречивы³ и вызывают дискуссии^{62, 71}. По данным различных исследователей, константа образования ассоциата $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \cdot \text{Cl}^-$ лежит в пределах 0,2—390⁶³. Проверочное определение этой константы показало³, что данные всех ранее выполненных работ^{22, 71} верны, но значение константы образования лутеохлоридного ассоциата сильно зависит от концентрации и состава солевой среды, в которой проводят исследование⁶³. Изменение состава солевой среды изменяет термодинамические характеристики лутеохлоридного ассоциата в сотни раз и меняет даже их знак. Так, ассоциаты состава $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \cdot \text{Cl}^-$ при 25° образуются с $\gamma_{6,1} = 15,3$, $\Delta H = -5,8$ ккал/моль и $\Delta S = -11$ энтр. ед. в 0,1—0,5 M растворах хлорида натрия, но $\gamma_{6,1} = 0,49$, $\Delta H = 5,6$ ккал/моль и $\Delta S = 18$ энтр. ед. в 1 M растворе смеси перхлората и хлорида натрия⁶². Столь резкое изменение термодинами-

ческих характеристик лутеохлоридного ассоциата объясняется изменением типа ассоциации с переходом от одной солевой среды к другой. В 0,1—0,5 M растворах NaCl ассоциация ионов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и Cl^- происходит с возникновением непосредственной связи комплексного и внешнесферного иона. Об этом свидетельствует уменьшение энтропии и сходимость констант внешнесферной ассоциации, определенных методами растворимости и спектрофотометрическим³. В 1 M растворах перхлората натрия лутео-ион образует ассоциаты $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \cdot (\text{ClO}_4)_x\}^{3-x}$, которые менее устойчивы, чем ассоциаты с другими анионами. Замена перхлорат-ионов на хлорид-ионы в 1 M растворе NaClO_4 приводит к превращению лутеоперхлоратных ассоциатов в лутеохлоридные, причем этот процесс сопровождается батохромным эффектом полосы поглощения лутео-иона в УФ области спектра и характеризуется увеличением энтропии, как обычный процесс комплексообразования в водных растворах⁵.

Большое влияние состава и концентрации солевой среды на термодинамические характеристики внешнесферных ассоциатов комплексных катионов затрудняет сравнение этих характеристик и их пересчеты на растворы с нулевой ионной силой. Полуколичественное сопоставление многочисленных литературных данных²² показывает, что ион $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и, по-видимому, ионы Co en_3^{3+} , Co rp_3^{3+} , Pt en_3^{4+} , Cu en_3^{2+} и т. д., где en — этилендиамин, а rp — пропилендиамин, образуют внешнесферные ассоциаты с различными анионами, причем устойчивость этих ассоциатов (состава $\text{ML}_n \cdot \text{B}$) возрастает по ряду

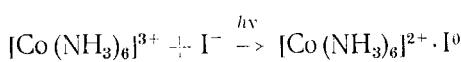


Увеличение размеров комплексного катиона уменьшает константы внешнесферной ассоциации, например устойчивость ассоциатов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, Co en_3^{3+} и Co rp_3^{3+} с хлорид-, сульфат- и другими анионами уменьшается с увеличением молекулярного веса амина внутренней сферы²².

По современным теориям устойчивость внешнесферных ассоциатов определяется зарядами и размерами комплексного и внешнесферного ионов⁹¹, однако на значения констант внешнесферной ассоциации влияет структура комплексного и, по-видимому, внешнесферного ионов. Известно^{49,95}, что *цикло*-изомер $\text{Co en}_2\text{Cl}_2^{+}$ образует ассоциаты с хлорид- и ацетат-анионами в водно-спиртовых растворах, но аналогичный *транс*-изомер ассоциатов не образует. Это можно приписать наличию дипольного момента у *цикло*-изомера и отсутствию — у *транс*-изомера.

Ион $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ образует менее устойчивые ассоциаты с внешнесферными анионами, чем ион $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ²². Это различие связано^{94,96} с более высоким положительным зарядом иона $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, который имеет на шесть протонов больше, чем ион $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Увеличение числа протонов в катионах типа $\text{M}(\text{RH}_n)_6^{3+}$, где RH_n — молекулы, содержащие протоны, повышает положительность периферийного заряда этих комплексов⁹¹.

Большинство внешнесферных ассоциатов комплексных катионов образуется по эндотермическим реакциям, протекающим со значительным увеличением энтропии³ и с изменением в спектрах переноса заряда^{72, 97}. Еще Линхард доказал, что в УФ части спектра поглощения лутео-иона наблюдается батохромный эффект при введении в раствор лутеоперхлората галогенидных ионов⁹⁷. Величина батохромного эффекта симбатна размерам галогенидного иона⁷². Перенос заряда в ходе процесса



является причиной батохромного эффекта в спектре лутео-иона от введения в раствор иодидных ионов⁹⁷.

Внешнесферная ассоциация комплексных катионов, заряд которых выше двух, протекает обычно с разрушением гидратных оболочек взаимодействующих ионов и сопровождается возникновением непосредственных связей между комплексным и внешнесферным ионами³, однако характер этой связи мало изучен.

Известно⁹⁷, что CN^- присоединяется к центральным катионам через атом углерода. Отсюда можно предполагать взаимодействие через атом азота у внешнесферных комплексов $B[Fe(CN)_6]$. Внешнесферные комплексы типа берлинской лазури, по-видимому, построены аналогично органоцианидам золота. Приблизительно также обстоит вопрос о связях в сверхкомплексных* роданидах³.

Устойчивость связи первых галогенид-анионов с лутео-катионом увеличивается с уменьшением атомного веса внешнесферного иона, но устойчивость сверхкомплексных анионов $\{[Co(NH_3)_6]^{x+}\}^{-x+3}$ (Γ — галогенид-анионы) изменяется в обратном направлении. Об этом свидетельствуют данные хроматографического исследования⁷⁷ и изучения растворимости лутеоперхлората в водных растворах хлоридов и бромидов лития и натрия. Рост устойчивости сверхкомплексных анионов $\{[Co(NH_3)_6]\Gamma_x\}^{-x+3}$ с увеличением атомного веса внешнесферного иона объясняется⁷⁷ наличием ковалентной связи $Co(NH_3)_6^{3+}$ с галогенид-ионами за счет донорных свойств последних. Справедливость такого объяснения подтверждается³ одинаковыми значениями констант устойчивости лутеогалогенидных ассоциатов, вычисленных по данным методов растворимости и спектрофотометрии.

Внешнесферная ассоциация оказывает существенное влияние на кинетику химических реакций^{93, 99–101}, так как внешнесферные ассоциаты типа ионных пар более реакционноспособны, чем свободные комплексные ионы. Нельзя утверждать, что это справедливо для всех систем³, но пока еще не известны системы⁹⁴, в которых внешнесферное взаимодействие значительно уменьшало бы скорость химических реакций.

Показано⁹⁹, что образование внешнесферных комплексов лежит в основе катализа ряда окислительно-восстановительных процессов, причем катализический эффект увеличивается симбатно устойчивости внешнесферных ассоциатов.

7. Предсказание констант ассоциации комплексных анионов с катионами щелочных металлов

Результаты исследований, частично обобщенные в табл. 2 и в ряде работ^{3, 39, 40}, показывают, что зависимости $\gamma_{N,1}$ от r_B , r_M , r_L и Z^2 являются линейными в большинстве изученных систем. По этим зависимостям можно предсказывать константы ассоциации в неисследованных и малоисследованных системах. Экспериментальная проверка подтверждает возможность такого предсказания³. Небольшая часть констант внешнесферной ассоциации, предсказанных в ряде работ^{3, 40}, приведена в табл. 5. Представляет интерес проверка цифрового материала этой таблицы.

Показано^{3, 39}, что зависимость э. д. с. элемента (19) от концентрации Na^+ в растворах P_y линейна во всех исследованных системах. Следовательно, для вычисления константы внешнесферной ассоциации ML_n с Na^+ достаточно измерить э. д. с. элемента (19) при одной концентрации Na^+ в растворе P_y .

* Термин «сверхкомплексное соединение» — синоним внешнесферного комплекса

Затем константы ассоциации ML_n с остальными катионами щелочных металлов наиболее удобно определять по зависимостям $\gamma_{N,1} - r_B$ или $\lg \gamma_{N,1} - r_B$, зная, что r_B , при котором $\gamma_{N,1} = 0$, определяется природой лиганда³ (см. раздел 6).

8. Сопоставление констант внешнесферной и внутрисферной ассоциации

В литературе²² имеется много данных о составе и константах устойчивости ацидокомплексов, определение которых проводили без учета ассоциации комплексных анионов с внешнесферными катионами. В результате подобных исследований обнаруживали^{35, 66, 67, 102–104}, что один и тот же центральный ион образует, например с галогенидами легких щелочных металлов, меньшее число и менее устойчивые комплексные ионы, чем с галогенидами тяжелых щелочных металлов. Аналогичное положение обнаружено

ТАБЛИЦА 5

Предсказанные³ значения констант устойчивости ионных пар $B(H_2O)_x ML_n$ при 25° в 4 M растворах (Li , B) L

Комплексные анионы	Константы внешнесферной ассоциации с катионами			
	натрия	калия	рубидия	цезия
$PtCl_4^{2-}$	0,5	1,2	1,6	1,8
$CuCl_2^-$	0,1	0,2	—	—
$AgCl_2^-$	0,1	0,2	—	—
$AgBr_2^-$	—	0,03	0,06	0,08
$SnCl_4^{2-}$	0,6	1,9	2,6	3,0

при изучении нитратных¹⁰⁵, роданидных⁶⁸ и ряда других³ комплексных соединений. Наоборот, при исследовании гидроксокомплексов оказывалось¹⁰⁶, что за комплексованность центральных ионов с гидроксильными ионами увеличивается по ряду $CsOH - LiOH$. Расчеты состава и констант устойчивости ML_n по данным различных методов, приводили к зависимости значений n и β_n от метода их определения³⁵, а также к аномально низким или вы-

соким значениям ступенчатых констант устойчивости и к обнаружению реально не существующих в растворе комплексных ионов³. Все это имело место при отсутствии учета внешнесферного взаимодействия³, однако названные противоречия исчезали во многих системах комплексных ионов в результате учета образования внешнесферных ассоциатов, а константы образования последних не зависели от метода определения и концентрации реагирующих веществ^{32, 39}.

Необходимость учета внешнесферных взаимодействий видна из сопоставления данных табл. 2 и 6. Эти таблицы показывают, что константы присоединения N -ных лигандов к ML_{N-1} меньше констант внешнесферной ассоциации ML_N с катионами щелочных металлов у хлоридных комплексов одновалентного таллия, двухвалентных свинца, цинка, кадмия и даже трехвалентного висмута³¹.

В процессе образования нитратных комплексов двухвалентного свинца только первый нитрат — анион присоединяется к Pb^{2+} более устойчивой

ТАБЛИЦА 6
Константы устойчивости ионов ML_n в 4 M растворах ($Li(ClO_4)$, L) при 25° , вычисленные по данным потенциометрического метода

M	L	Ступенчатые константы устойчивости ML_n с n , равным				Ссылки на литературу
		1	2	3	4	
Tl^+	Cl^-	0,80	0,14	—	—	35
Pb^{2+}	Cl^-	17	3,1	2,3	0,18	80
Zn^{2+}	Cl^-	2,0	0,50	10	0,01	34
Zn^{2+}	Br^-	1,16	0,13	12,7	0,18	37
Zn^{2+}	I^-	0,34	0,03	18	0,31	40
Cd^{2+}	Cl^-	58	6,9	3,7	0,29	33
Pb^{2+}	NO_3^-	3,0	1,2	0,37	0,19	3

связью, чем катион K^+ к аниону $Pb(NO_3)_4^{2-}$. Катионы тяжелых щелочных металлов присоединяются к анионам $PbCl_3^-$ и $ZnCl_3^-$ более устойчивой связью, чем четвертые хлорид-анионы. Отсюда понятно, что при введении в раствор с катионами Pb^{2+} , Zn^{2+} и, по-видимому, Cd^{2+} хлоридов Na , K , Rb или Cs после образования ионов MCl_3^- образуются ассоциаты $BMCl_3$, к которым и присоединяется четвертый хлорид-ион. Катионы щелочных металлов присоединены к анионам MCl_3^- через слой молекул воды, а четвертый хлорид-ион присоединен непосредственной связью к центральному иону металла³. Это свидетельствует о том, что внешнесферное взаимодействие без непосредственной связи MCl_3^- с катионами щелочных металлов способствуют увеличению координационной сферы центрального иона, точнее—увеличивает вероятность замещения воды во внутренней сфере $[MCl_3H_2O]^-$ на анион Cl^- .

Сочетание данных табл. 2 и 6 показывает, что во многих неоднократно изученных системах эффект внешнесферного взаимодействия значительно больше эффекта присоединения последних лигандов в ML_n . Следовательно, данные о составе и константах устойчивости подобных комплексных ионов, полученные без учета внешнесферного взаимодействия²², требуют уточнения*.

9. Процесс комплексообразования с учетом ассоциационного взаимодействия с ионами солевой среды

Состав среды, т. е. природа и концентрация растворителя и любых присутствующих в растворе ионов, влияет на равновесия реакций комплексообразования. Солевая среда может способствовать как увеличению, так и уменьшению закомплексованности центрального иона³. Уменьшение закомплексованности M с L часто имеет место при связывании этих компонентов в новые структурные единицы¹⁵ с влияющими ионами, а увеличение закомплексованности наблюдается при образовании ассоциатов между комплексными и влияющими ионами. Уменьшение закомплексованности M с L под влиянием ионов, образующих с M или L новые структурные единицы, неоднократно¹⁴ применялось для изучения процессов комплексообразования в растворах. Увеличение закомплексованности под влиянием ионов солевой среды начали учитывать после проведения ряда исследований в растворах с высокими и постоянными по величине ионными силами, поддерживаемыми с помощью инертных солей¹⁷ однако этот учет до сих пор носил качественный характер. Часто считают¹⁰⁷, что вторичные причины влияния ионов солевой среды, заключающиеся в изменении активности растворителя, в изменении коэффициентов активности реагирующих и образующихся ионов, в изменении структуры раствора и т. д., оказывают влияние, которое невозможно отделить от химического взаимодействия в системах с лабильными и малоустойчивыми комплексами. Содержание предыдущих разделов настоящего обзора опровергает такое положение. Однако в настоящий момент мало данных о внешнесферных взаимодействиях и о диссоциации солей щелочных и щелочноземельных металлов, анионы которых используются в качестве лигандов при исследовании комплексообразования в водных растворах с высокими и постоянными по величине ионными силами.

Замена воды на водные растворы инертных солей сглаживает различие между сильными и слабыми электролитами в отношении подчинения

* Показано, что координационное число сверхвернеровской сферы равно 12, ранее у октаэдрических комплексов но составляет 6 и реже 4—у тетраэдрических комплексов. Середины ребер или граний тетраэдров и октаэдров используются при сверхвернеровской координации¹²³.

диссоциации закону действия масс¹⁰⁸, поэтому процесс взаимодействия центрального иона с лигандами и ионами солевой среды, так же как и диссоциацию всех солей щелочных и щелочноземельных металлов, удается характеризовать константами образования определенных ассоциатов³.

Формулы (1) и (2) характеризуют состав простого и комплексного ионов, образующихся в концентрированных растворах инертных солей. Замена любых ионов солевой среды влияет на состав и структуру ассоциатов (1) и (2). Увеличение склонности ионов инертной соли к взаимодействию с центральным ионом уменьшает измеряемую на опыте закомплексованность с лигандом. Так, при исследовании образования бромидных комплексов свинца в растворах с постоянными ионными силами, поддерживаемыми перхлоратом, нитратом и хлоридом натрия, было обнаружено⁵⁵, что закомплексованность Pb^{2+} в растворах с одинаковыми концентрациями бромидных ионов уменьшается по ряду ионов солевой среды ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- . Это объясняется тем, что названные анионы сами образуют ассоциаты с катионом двухвалентного свинца, а комплексообразование с бромид-ионами заключается в замещении ими названных выше анионов во внутренней сфере катиона свинца. В то же время, устойчивость ассоциата Pb^{2+} увеличивается по ряду $Pb(ClO_4)_n^{2-n}$, $Pb(NO_3)_n^{2-n}$, $PbCl_n^{2-n}$ ⁵⁶.

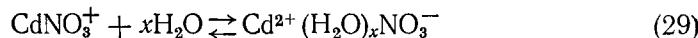
Катион Li^+ образует наименее устойчивые ассоциаты с подавляющим большинством комплексных анионов, заряд которых ниже трех³. Перхлорат-анионы редко образуют с центральными ионами комплексные анионы^{22,109} и, тем более, не образуют комплексных анионов с зарядом выше трех. Следовательно, устойчивость ассоциатов типа (1) будет наименьшей в присутствии Li^+ по сравнению с другими катионами, не образующими устойчивых соединений с лигандом. Отсюда понятно, что взаимодействие центральных ионов с солями щелочных и щелочноземельных металлов приводит к наиболее высоким закомплексованностям центрального иона на фоне солей лития¹¹⁰. Это положение не нарушается возрастанием устойчивости внешнесферных ассоциатов B_yML_n по рядам литий — цезий и магний — барий⁸, ибо относительное увеличение закомплексованности M за счет внешнесферного взаимодействия увеличивается с уменьшением устойчивости связи $M-L$ или $M-ClO_4^-$ ^{103,117}.

Устойчивость ионных пар $B(H_2O)_xL$, внешнесферных ассоциатов B_yML_n и ассоциатов

$$\sum_{n=0}^{N} \sum_{x=0}^{X} \sum_{y=0}^{Y} \sum_{z=0}^{Z} ML_n (H_2O)_x A_y B_z \quad (28)$$

под которыми понимаются^{14,15,17,54} комплексные ионы ML_n в концентрированных растворах инертных солей с катионом B и анионом A , увеличивается от лития к цезию и от магния к барнию при различных A и $L = Cl^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- , SO_4^{2-} и т. д.^{35,102,103,111}, но при $L = OH^-$, CH_3COO^- и т. д.^{3,106} изменяется в обратном направлении. Обычно устойчивость связей $B-ML_n$ и $B(H_2O)_x-L$ изменяется по одинаковым рядам катионов B и увеличение их прочности способствует увеличению закомплексованности M в ассоциате (28). Анионы A , так же как и катионы B , увеличивают закомплексованность M в ассоциате (28) с увеличением устойчивости связи $M-A$ ³. Данные ряда работ^{55,56} противоречат последнему положению. Это объясняется рассмотрением солевой среды как инертного растворителя M , L и ML_n , а не компонента равновесия диссоциации ассоциата (28).

Катионы солевой среды мало влияют на константы устойчивости комплексных катионов и нейтральных молекул^{63, 102, 112}, если не образуются комплексы BL_n . Влияние катионов щелочных и щелочноземельных металлов сводится главным образом к изменению структуры комплексных катионов и, следовательно, к изменению ΔH и ΔS в процессе образования последних²⁰. Показано¹¹³, что замена катионов щелочных металлов по ряду литий, натрий, калий смещает вправо равновесие реакции



ибо в указанном ряду катионов уменьшается склонность к дегидратации катиона Cd^{2+} .

Влияние катионов инертных солей на образование нейтральных молекул, например типа ML_2 , сводится^{39, 43, 46, 110} к влиянию на равновесия реакций



и



которые часто имеют место в процессах ступенчатого комплексообразования³, но, к сожалению, до сих пор мало изучены.

Увеличение склонности катионов солевой среды к образованию внешнесферных ассоциатов с анионами ML_3^- и ML_4^{2-} смещает вправо равновесие реакций (30) и (31) и приводит к уменьшению констант устойчивости ML_2 ⁴³.

Наиболее прямым методом исследования комплексообразования в растворах является изучение спектров комбинационного рассеяния^{17, 109}. Данные этого метода в минимальной степени связаны с наложением эффекта среды на процесс комплексообразования и дают информацию как о концентрации отдельных комплексных ионов, так и о природе связей $M-L$, $B-ML$ и $ML-A$ ¹¹⁴.

Интенсивность характеристических полос спектров комбинационного рассеяния пропорциональна концентрации образующегося комплекса и может быть использована как основная величина для количественного представления о процессах, происходящих в растворах¹¹⁴. Однако четкое измерение интенсивности характеристических полос спектров комбинационного рассеяния возможно только для доминирующих в системе ML , $ML_2...ML_n...ML_N$ комплексных ионов¹¹⁵. Такими ионами обычно являются ML и ML_n .

Спектры комбинационного рассеяния весьма полезны для проведения различий между внешнесферными и внутрисферными комплексами¹⁰⁹. Образование внешнесферных комплексов не отражается на спектрах комбинационного рассеяния¹¹⁶.

Низкая чувствительность современной аппаратуры, к сожалению, не позволяет применять спектры комбинационного рассеяния для изучения комплексообразования в растворах с концентрациями реагирующих веществ ниже $0,5 M^3$. Повышение чувствительности аппаратуры на несколько порядков может сделать этот метод наиболее подходящим для изучения различных типов комплексов в растворах с любой солевой средой¹⁷.

Использование спектров комбинационного рассеяния, несмотря на низкую чувствительность метода, доказало наличие внутрисферных нитратных комплексов у Ca^{2+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} ^{117, 118} и полностью опровергло предположение о внутрисферном характере перхлоратных комплексов почти всех элементов периодической системы¹⁰⁹.

Влияние солевой среды на комплексообразование в растворах часто сводится к образованию различных типов ионных молекул⁷⁸, не учитываемых при трактовке опытных данных³. Низкие энергии образования ионных молекул указывают на возможность обнаружения этих ассоциатов с помощью колебательных и вращательных спектров.

К сожалению, почти нет работ по исследованию ассоциации ионов и влияния солевой среды на комплексообразование с помощью ИК спектров.

Вода поглощает в широком диапазоне ИК области спектра. Только применение тонкослойных (5—10 μ) кювет или спектров поверхностного отражения позволяет исследовать ассоциацию в водных растворах методом ИК спектроскопии и то для ограниченного ряда анионов.

Сульфатные¹¹⁹, роданидные¹²⁰ и цианидные¹²¹ комплексы различных металлов в водных растворах изучены с помощью ИК спектров. Раздельное фиксирование внешнесферного комплексообразования, обычно приписываемого влиянию природы солевой среды, и внутрисферного взаимодействия показало¹¹⁹, что склонность к образованию внутрисферных моносульфатных комплексов уменьшается в ряду $Cd^{2+} \approx Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} \approx Zn^{2+} > Mn^{2+}$.

Переход от моносульфатных к дисульфатным комплексам уменьшает вклад внешнесферного комплексообразования¹¹⁹.

Математическая обработка опытных данных иногда позволяет оценить как константы внутрисферного, так и константы внешнесферного взаимодействия по данным метода ИК спектроскопии¹²⁰.

Повышение чувствительности и более широкое применение физических методов исследования ассоциации в водных растворах должно углубить наши знания в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. van Panthaleon van Eck, H. B. M. Wolters, M. J. M. Jaspers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 802 (1956).
2. D. F. C. Morris, E. L. Short, D. N. Waters, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 975 (1963).
3. В. Е. Миронов, Докт. диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1963.
4. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, ЖПХ, **24**, 893 (1951).
5. Ф. Россотти, гл. 1, в кн. Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса, Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963.
6. A. Werner, Ztschr. anorg. Chem., **3**, 267 (1893).
7. R. Larsson, Acta chem. scand., **12**, 708 (1958).
8. В. Т. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, Ж. неорг. химии, **8**, 1161 (1963).
9. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, В. А. Федоров, В. А. Баевский, Там же, **8**, 1945 (1963).
10. J. Bjergum, Metal ammine formation in aqueous solution, Copenhagen, 1957.
11. C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1952**, 1317.
12. J. Bjergum, Chem. Rev., **46**, 381 (1950).
13. H. Taube, Там же, **50**, 69 (1952).
14. F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, The Determination of Stability Constants, N. Y., Toronto, London, 1961.
15. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Химия таллия (Комплексные соединения), Госхимиздат, Л., 1963.
16. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестабильности комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959.
17. L. G. Sillen, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 178 (1958).
18. R. S. Tobias, J. Chem. Educ., **35**, 592 (1958).
19. В. П. Васильев, Ж. неорг. химии, **7**, 1788 (1962).
20. В. П. Васильев, Докт. диссертация, ИОНХ АН СССР, М., 1964.
21. P. Debye, E. Hückel, Physik. Ztschr., **24**, 185 (1923).
22. J. Bjergum, L. G. Sillen, G. Schwarzenbach, Stability Constants, London, Chem. Soc., р. II, 1958.

23. L. I. Heiat, J. Berestesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2049 (1955).
24. R. M. Smith, R. A. Alberty, *J. Phys. Chem.*, **60**, 180 (1956).
25. G. S. Hartley, G. W. Donaldson, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 457 (1937).
26. C. L. van Panthaleon van Eck, H. Mendel, W. Boog, *Duse. Faraday Soc.*, **24**, 200 (1957).
27. H. Taube, *J. Phys. Chem.*, **58**, 523 (1954).
28. С. Н. Андреев, В. Г. Халдин, Е. В. Строганов, *Ж. структ. химии*, **2**, 7, (1961).
29. C. K. Jørgensen, *10^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay*, Brussels, Stoops, p. 355, 1956.
30. В. Е. Миронов, *Ж. неорг. химии*, **9**, 2488 (1964).
31. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, Т. Ф. Никитенко, *Там же*, **8**, 2318 (1963).
32. В. Е. Миронов, *Там же*, **8**, 764 (1963).
33. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Назаров, *Там же*, **8**, 916 (1963).
34. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, Ю. Е. Иванов, *Там же*, **9**, 1633 (1964).
35. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, В. А. Федоров, *Там же*, **6**, 1586 (1961).
36. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, А. В. Федорова, *Там же*, **9**, 2138 (1964).
37. В. Е. Миронов, Ю. И. Рутковский, Е. И. Игнатенко, *Там же*, **10**, 2639 (1965).
38. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, *Там же*, **10**, 1388 (1965).
39. В. А. Федоров, Кандид. диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1964.
40. Ю. И. Рутковский, Кандид. диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1965.
41. В. Е. Миронов, В. А. Назаров, *Ж. неорг. химии*, **8**, 1857 (1963).
42. В. Е. Миронов, В. А. Федоров, В. А. Назаров, *Там же*, **8**, 2109 (1963).
43. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, О. И. Трифонов, *Там же*, **8**, 2113 (1963).
44. В. Е. Миронов, Ю. И. Рутковский, *Там же*, **10**, 1069 (1965).
45. В. Е. Миронов, Н. П. Ласточкина, *Там же*, **10**, 1082 (1965).
46. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, Ю. И. Рутковский, Е. И. Игнатенко, *Там же*, **11**, № 8 (1966).
47. H. A. C. McKay, *Proc. Int. Conf. Coord. comp.*, p. 188, Amsterdam, 1957.
48. R. Nilsson, *Arkiv kemi*, **10**, 363 (1957).
49. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5379 (1957).
50. J. Vægtig, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. fys. Medd.*, **22**, № 18 (1946).
51. G. Biedermann, L. G. Sillen, *Arkiv kemi*, **5**, 425 (1953).
52. S. Hietanen, L. G. Sillen, *Acta chem. scand.*, **13**, 533 (1959).
53. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Г. Мрнякова, *Ж. неорг. химии*, **10**, 1393 (1965).
54. I. Ledden, *Ztschr. phys. Chem. A*—**188**, 160 (1941).
55. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, О. Б. Тихомиров, *Ж. неорг. химии*, **8**, 2524 (1963).
56. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, О. Б. Тихомиров, *Там же*, **8**, 2536 (1963).
57. Г. Харнед, Б. Оуэн, *Физическая химия растворов электролитов*, М., ИЛ, 1952.
58. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, Ю. Б. Яковлев, *Ж. неорг. химии*, **9**, 718 (1964).
59. E. J. Roberts, F. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2787 (1927).
60. G. Jones, H. M. Hartman, *Там же*, **37**, 752 (1915).
61. G. Scatchard, *Там же*, **457**, 695 (1925).
62. В. Е. Миронов, В. А. Федоров, *Ж. неорг. химии*, **7**, 2524 (1962).
63. В. А. Федоров, В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, *Там же*, **7**, 2528 (1962).
64. S. H. Lawrie, C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3343.
65. В. Е. Миронов, Ю. И. Рутковский, *Ж. неорг. химии*, **11**, № 8 (1966).
66. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, О. О. Лялин, *Там же*, **3**, 1852 (1958).
67. В. Е. Миронов, Кандид. диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1958.
68. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, *Ж. неорг. химии*, **5**, 287 (1960).
69. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Г. С. Троицкая, Н. Г. Максимова, *Там же*, **6**, 1856 (1961).
70. В. Е. Миронов, *Радиохимия*, **4**, 707 (1962).
71. В. Е. Миронов, Ю. В. Ласточкин, В. А. Федоров, *Ж. неорг. химии*, **7**, 2323 (1962).
72. M. G. Evans, G. H. Nancollas, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 363 (1953).
73. G. H. Nancollas, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1458.
74. E. L. King, J. H. Espenson, K. E. Visko, *J. Phys. Chem.*, **63**, 755 (1959).
75. C. J. Nyman, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5787 (1960).
76. D. Giedt, C. J. Nyman, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2491 (1963).
77. R. Larsson, I. Tobiason, *Acta chem. scand.*, **16**, 1919 (1963).

78. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, изд. ХГУ им. А. М. Горького, Харьков, 1959.
79. R. M. Garrels, F. T. Gucker, Chem. Rev., **44**, 117 (1949).
80. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, Ж. неорг. химии, **9**, 1641 (1964).
81. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, А. В. Фокина, В. С. Голубева, В. А. Назаров, Там же, **9**, 1641 (1964).
82. C. W. Gibby, C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., **48**, 632 (1952).
83. J. C. James, C. B. Monk, Там же, **46**, 1041 (1950).
84. Е. Я. Беляев, Ж. неорг. химии, **9**, 2726 (1964).
85. З. А. Тягай, В. С. Галинкер, Г. Н. Фенерли, Там же, **7**, 1154 (1962).
86. R. L. King, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2099 (1960).
87. S. R. Cohen, R. A. Plane, J. Phys. Chem., **61**, 1096 (1957).
88. К. Б. Яцимирский, Сб. Термодинамика и строение растворов, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 139.
89. R. P. Bell, J. H. B. George, Trans. Faraday Soc., **49**, 619 (1953).
90. M. H. Panckhurst, K. G. Woolmington, Proc. Roy. Soc., **A—244**, 124 (1958).
91. C. W. Davies, J. C. James, Там же, **A—195**, 116 (1948).
92. В. П. Васильев, В. Н. Васильева, ЖФХ, **37**, 1089 (1963).
93. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, И. Ф. Маврин, Ю. Б. Яковлев, М. М. Крыжановский, Тезисы докл. НТК ЛТИ им. Ленсовета, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 31.
94. F. Basolo, R. G. Pearson, «Mechanisms of inorganic reactions». N. Y., London, 1958.
95. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5382 (1957).
96. C. Postmus, E. L. King, J. Phys. Chem., **59**, 1208 (1955).
97. M. Linhard, Ztschr. Electrochem., **50**, 224 (1944).
98. Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлара и Д. Буш, М., ИЛ, 1960.
99. B. Jezowska-Tuszbiatowska, M. Wronkska, XVI congrès Internat. de Chimie pure et appl., Paris, 1957, p. 827.
100. H. Taube, F. A. Posey, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1463 (1953).
101. H. Taube, F. A. Posey, J. Am. Chem. Soc., **78**, 15 (1956).
102. В. Е. Миронов, Ж. неорг. химии, **6**, 405 (1961).
103. В. Е. Миронов, Там же, **6**, 897 (1961).
104. Я. А. Фиалков, В. Б. Спиваковский, Там же, **4**, 1501 (1959).
105. В. Е. Миронов, Там же, **6**, 660 (1961).
106. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, В. Н. Павлов, Там же, **6**, 2814 (1961).
107. O. Redlich, Chem. Rev., **39**, 333 (1946).
108. В. Е. Миронов, Тезисы докл. НТК ЛТИ им. Ленсовета, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 29.
109. R. A. Plane, Proc. 8 Internat. confer. Coord. chem., Wien, N. Y., 1964, стр. 17.
110. В. Е. Миронов, В. А. Федоров, Ж. неорг. химии, **8**, 2529 (1963).
111. В. Е. Миронов, Радиохимия, **5**, 118 (1963).
112. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Ю. Б. Яковлев, Ж. неорг. химии, **9**, 2573 (1964).
113. В. П. Васильев, Там же, **7**, 555 (1962).
114. T. F. Young, L. E. Morganville, H. M. Smith, The structure electrolyte solution, ed. W. J. Hamer, N. Y., London, 1959, стр. 35.
115. L. A. Woodward, Proc. 8 Internat. confer. Coord. chem., Wien, N. Y., 1964, стр. 15.
116. J. H. B. George, J. A. Rolfe, L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc., **49**, 375 (1953).
117. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrafur, J. Chem. Phys., **38**, 249 (1963).
118. R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrafur, Там же, **40**, 411 (1964).
119. S. Fronacis, R. Larsson, Acta chem. scand., **16**, 1433 (1962). 1964, стр. 383.
120. S. Fronacis, R. Larsson, Acta chem. scand., **16**, 1433 (1962).
121. R. A. Реннелл, E. Staritzky, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 112 (1958).
122. A. A. Lamb, A. T. Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 229 (1920).
123. XIX Герценовские чтения, «Химия», Ленинград, ЛГПИ им. Герцена, 1966, стр. 10.

Ленинградский технолог. ин-т
им. Ленсовета
каф. неорган. химии