

УДК 543.878 : 541.49

## БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Л. И. Бударин и К. Б. Яцимирский

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	469
II. Экспериментальные методы изучения быстрых реакций комплексообразования	470
1. Струйные методы	470
2. Релаксационные методы	476
А. Методы резких изменений	477
Б. Методы периодических воздействий	480
В. Электрохимические методы	482
Г. Прочие методы	483
III. Быстрые реакции комплексообразования	483
1. Скорость реакций нуклеофильного замещения	484
2. Скорость реакций диссоциации комплексных соединений	490
3. Влияние стереохимических факторов	491
IV. Реакции, протекающие по $S_N$ -механизму	491
1. Реакции с участием элементов I группы	491
2. Реакции с участием элементов II группы	493
3. Реакции с участием элементов III, IV, V, VI групп и марганца	495
4. Реакции с участием элементов группы железа	496
V. Реакции, протекающие по $S_E$ -механизму	499

## I. ВВЕДЕНИЕ

Уже на ранних этапах существования химии комплексных соединений появилось деление комплексов металлов на «инертные» и «лабильные». К «инертным» комплексным соединениям относились соединения трехвалентных кобальта и хрома, платиновых металлов и некоторые другие. Эти соединения характеризуются медленностью образования и разрушения; именно на их примере изучались различные виды изомерии и важных превращений комплексов. В последние годы получили особенно широкое развитие исследования по кинетике и механизму превращения этих соединений<sup>1</sup>.

Между тем так называемые «лабильные» комплексные соединения оставались вне пределов досягаемости методов современной кинетики, и все превращения, происходящие с ними, характеризовались как «мгновенные». «Лабильных» комплексных соединений значительно больше, чем «инертных», и, таким образом, кинетика реакций комплексообразования охватывала сравнительно небольшую часть известных реакций.

В последние годы появились методы исследования кинетики реакций, позволяющие изучать реакции с периодом полупревращения ( $t_{1/2}$ , \*), составляющим от  $10^{-9}$  до 10 сек.<sup>2,3</sup>, т. е. на диапазоне значительно более широком (десять порядков), чем диапазон кинетики реакций, протекающих с «обычными» скоростями (от 10 до  $10^4$  сек.). С появлением этих методов область превращений «лабильных» комплексов стала доступной

\* Период полупревращения — это время, в течение которого расходуется половина начальной концентрации вещества, взятого в недостатке.

для исследования. Уже первые полученные результаты показывают перспективность этой области химической кинетики.

В настоящее время по кинетике быстрых реакций накоплен достаточно большой экспериментальный материал. Этим вопросам были посвящены два симпозиума, материалы которых опубликованы в специальных выпусках журналах<sup>4, 5</sup>.

Методы исследования быстрых реакций в растворах и часть имеющегося экспериментального материала рассмотрены в двух обширных монографиях<sup>6, 7</sup>. Имеются хорошие обзоры по отдельным вопросам кинетики быстрых реакций<sup>8, 9, 10</sup> и реакций комплексообразования<sup>11-15</sup>. Однако достаточно полный критический обзор методов и экспериментальных данных по исследованию кинетики быстрых реакций комплексообразования в растворах отсутствует. Восполнить этот пробел призвана данная статья.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Все существующие методы исследования быстрых реакций комплексообразования можно разделить на несколько больших групп: струйные методы, релаксационные методы резких изменений, релаксационные методы непрерывных изменений, методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электрохимические методы. Сравнительная характеристика этих методов дана в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

### Характеристика методов, применяемых для изучения быстрых реакций комплексообразования

Методы	Границы применимости методов		Количество раствора, необходимое для снятия одной кинетической кривой
	время минимальное, сек.	время максимальное, сек.	
Классические методы	10	$10^5$	0,1-10 мл
Струйные методы	$10^{-4}$	10	0,1 мл - 2 л
Релаксационные:			
а) резких изменений	$10^{-7}$	1	0,1-10 мл
б) по поглощению ультразвука	$10^{-7}$	$10^{-4}$	0,2-100 л
Ядерный магнитный резонанс	$10^{-9}$	$10^{-1}$	0,1-1 мл
Электрохимические	$10^{-6}$	1,0	1 мл

Наиболее простыми в аппаратурном оформлении и единственными, позволяющими непосредственно получать кинетические кривые изучаемых процессов, являются струйные методы, которые широко применяются при изучении реакций с периодом полупревращения от  $10^{-3}$  до 10 сек.

### 1. Струйные методы

Характерной особенностью струйных методов является то, что растворы реагирующих веществ непрерывно поступают в специальный смеситель, после которого реагирующий раствор в виде однородной струи, имеющей постоянную скорость, поступает в трубку для наблюдения.

За ходом реакции можно следить, во-первых, путем измерений при помощи каких-либо физико-химических методов концентрации реагирующих веществ вдоль трубки для наблюдения, в которой в течение всего

времени измерений скорость струи реагирующих растворов постоянна. В этом случае расстояние от смесителя до места регистрации изменения концентрации реагирующих веществ пропорционально времени от начала реакции до момента наблюдения. Во-вторых, резко остановив струю, можно при помощи подходящего датчика и быстрорегистрирующего устройства записать изменение концентраций реагирующих веществ после остановки струи в любом месте трубы для наблюдения.

Измерения по первому способу носят название «метода постоянной струи», по второму — «метода резкой остановки струи» или «стоп-метода».

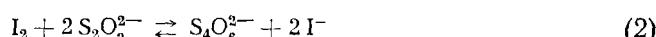
Кроме того, существует несколько методов, которые имеют элементы как метода постоянной струи, так и «стоп-метода». Из них к первой группе методов мы условно отнесли методы ускоренной струи и тушения, ко второй — метод убираемых перегородок.

В струйных установках наиболее ответственным узлом является смеситель. От конструкции смесителя зависит время смешения реагирующих растворов, определяющее нижний временной предел струйных установок<sup>16, 17</sup>, так как время смешения должно быть намного меньше  $t_{1/2}$  изучаемой реакции.

Из известных конструкций смесителей наиболее часто используются сравнительно простые смесители с тангенциальной подачей растворов, которые применяются для изучения реакций с  $t_{1/2} \geq 10^{-3}$  сек. Это, вероятно, предельное время для подобных смесителей<sup>15, 18</sup>, так как они имеют специальную камеру для смешения, которая предшествует трубке для наблюдения. Наличие этой камеры делает невозможным определение момента полного смешения. При изучении более быстрых реакций перспективны смесители с несколькими каналами для ввода реагирующих растворов, с минимальным временем смешения  $10^{-4}$  сек.<sup>19</sup>.

Клетинику<sup>18</sup>, применившему специальный гармошкообразный смеситель, удалось уменьшить это время до  $5 \cdot 10^{-5}$  сек. Недостаток гармошкообразного смесителя в том, что он изготавливается из металлической фольги, которая может влиять на кинетику изучаемой реакции.

Работу смесителя можно проверить несколькими способами<sup>7</sup>. Проверка «химическим» способом заключается в том, что полнота и время смешивания реагирующих растворов в смесителе определяются по очень быстрой химической реакции, например



При «физическом» способе проверки работы смесителя смешивают жидкости с различными показателями преломления. В том и другом случае после смесителя вдоль всей трубы для наблюдения струя раствора должна быть однородной.

Большое распространение получил метод проверки работы смесителя по стандартной реакции, являющейся самым надежным из существующих методов. В качестве стандартной очень часто используют реакцию<sup>6, 7</sup>:



#### a. Методы постоянной струи

В приборах, работающих по методу постоянной струи, раствор после смесителя с постоянной скоростью поступает в трубку для наблюдения. При этом время  $t_n$ , необходимое для достижения жидкостью плоскости  $n$ ,

пересекающей трубку для наблюдения, определяется равенством <sup>18</sup>:

$$t_n(\text{сек}) = \frac{l_n}{R} \quad (4)$$

где  $R$  — скорость струи ( $\text{мм/сек}$ ), а  $l_n$  — расстояние в миллиметрах от плоскости смещения до места наблюдения.

Как видно из уравнения (4), время, прошедшее после смещения, пропорционально длине трубки для наблюдения. Зная скорость струи  $R$ , можно определить время, прошедшее с момента начала реакции до момента наблюдения в точках  $n$ .

Измеряя в этих точках каким-нибудь физическим способом концентрацию реагирующих веществ, можно получить кинетическую кривую изучаемой реакции.

Минимальное время реакции, которое еще можно регистрировать на установке с постоянной струей, зависит от конструкции смесителя и скорости струи в трубке наблюдения, но повышенные скорости струи выше 10  $\text{м/сек}$  может привести к квантации <sup>20</sup>.

Растворы в смеситель могут подаваться либо самотеком <sup>21</sup>, либо сжатым газом <sup>22-24</sup>, либо при помощи шприцев <sup>25</sup>.

Из физических методов регистрации изменения концентрации в трубке наблюдения наиболее часто используют спектрофотометрические методы <sup>26-30</sup>.

В самых простых установках в качестве монохроматоров применяют светофильтры, а рецепторами служат фотоэлементы, которые связаны с измерительным прибором, обычно гальванометром <sup>26-30</sup>. Как правило, такие приборы имеют низкую чувствительность и малое разрешение. Запись изменения светопоглощения вдоль трубки наблюдения выполняется по показаниям гальванометра, что приводит к снижению точности, увеличению времени измерений, а вследствие этого к значительному расходу реагирующих растворов. При использовании монохроматоров с большой дисперсией струйные установки со спектрофотометрической регистрацией применяют для изучения сложных химических реакций. Так, применяя в качестве монохроматора спектрофотометр Бекмана, удалось установить, что при окислении иодом сернистой кислоты протекает, по крайней мере, шесть различных процессов <sup>32, 33</sup>.

Имеется описание двухлучевой установки <sup>34</sup>. Наиболее совершенная установка этого типа описана в работе <sup>25</sup>. Ее отличительная особенность заключается в том, что при помощи монохроматора и фотоумножителя, связанного с электронным осциллографом, в определенных точках на трубке для наблюдения регистрируются спектры поглощения исследуемого раствора, которые снимаются быстродействующей кинокамерой. Естественно, что при применении спектрофотометрических методов светопоглощение исследуемых растворов должно изменяться в процессе реакции. Это несколько ограничивает применение подобных приборов.

Большой универсальностью обладают установки с термометрическими датчиками, которые при помощи специального устройства перемещаются внутри трубки для наблюдения или, что хуже, неподвижно устанавливаются в этой трубке, причем между размерами термометрического датчика и внутренним диаметром трубки для наблюдения должно соблюдаться определенное соотношение <sup>17</sup>. Чувствительность приборов, в которых ток термопары не усиливается, очень низка, поэтому на таких приборах можно изучать лишь реакции с тепловым эффектом, большим, чем 20  $\text{ккал/моль}$ . Применяя в качестве датчиков термисторы <sup>35-39</sup> или фотоэлектрические усилители постоянного тока <sup>40</sup>, можно значительно повысить чувствительность этих приборов. Прибор такого типа описан Перл-

мутер-Хаймоном<sup>41</sup>, он имеет повышенную чувствительность, удобен в работе и требует относительно малого количества реагирующих растворов.

Концентрация реагирующих веществ в трубке для наблюдения может быть также определена по электропроводности<sup>18, 22-24, 42</sup>, потенциометрическим методом<sup>43-45</sup> и методом ЯМР<sup>46, 47</sup>. Последний очень перспективен при изучении сложных химических реакций, так как он позволяет однозначно идентифицировать многие промежуточные продукты и изменения, происходящие в реагирующих молекулах или ионах.

К методу постоянной струи могут быть отнесены методы ускоренной струи и тушения. В методе ускоренной струи<sup>48, 49</sup> датчики закрепляют неподвижно в определенной точке трубы для наблюдения, скорость же струи в процессе наблюдения меняется. Осциллографически регистрируются как изменение скорости струи, так и изменение концентрации реагирующих веществ во времени. Используя полученные данные, можно построить кинетическую кривую изучаемого процесса. В методе ускоренной струи для снятия кинетической кривой требуется значительно меньше раствора, чем в остальных методах постоянной струи.

В методе тушения<sup>50-55</sup> раствор реагирующих веществ после смесителя и трубы для наблюдения быстро смешивается со «стоп-раствором». В «замороженной» таким образом реакционной смеси обычными аналитическими методами определяют изменение концентрации реагирующих веществ за то время, которое необходимо для прохождения раствора реагирующих веществ от первого до второго смесителя, где раствор реагирующих веществ смешивается со «стоп-раствором». Это время определяется размерами трубы для наблюдения и скоростью струи.

Аппаратура для метода тушения очень простая, а определения концентрации реагирующих веществ могут быть выполнены обычными аналитическими методами (весовым, титрованием) с большой точностью. Метод тушения широко используется для изучения промежуточных веществ, а также при исследовании различных реакций обмена.

#### б. Методы резкой остановки струи

Если для снятия кинетической кривой на установках с постоянной струей требуется  $\sim 1$  л реагирующих растворов, то для этой цели на установках, работающих по «стоп-методу», требуется всего несколько десятых долей миллилита реагирующих растворов, причем для снятия всей кинетической кривой достаточно одного опыта. Это значительно облегчает работу с труднодоступными дорогими реагентами, но в «стоп-методе» используется более сложная аппаратура.

В установках, работающих по этому методу<sup>56</sup>, быстрая струя реагирующих растворов в определенный момент времени резко останавливается. В этот же момент регистрирующее устройство, связанное с датчиком, установленным в трубке для наблюдения около смесителя, записывает изменение во времени концентрации реагирующих веществ в остановленной струе. Реагирующие растворы подаются в смеситель и трубку для наблюдения из шприцов, поршии которых связаны между собой и приводятся в движение вручную, пружиной или электродвигателем.

Остановка струи осуществляется или резкой остановкой поршней шприцов, подающих реагирующие растворы, или при помощи специальных клапанов, расположенных после трубы для наблюдения<sup>57, 58</sup>. Последний способ наиболее надежен, так как в этом случае исключается поступление раствора в трубку для наблюдения после остановки струи, например, из-за возможного люфта в механической системе подачи растворов.

Во всех описанных в литературе приборах кинетическая кривая записывается осциллографом, ждущая развертка которого запускается либо при помощи специального фотоэлектрического устройства<sup>57</sup>, либо электромеханическим способом. Изменение концентрации реагирующих растворов регистрируется фотоэлектрическим способом<sup>57-61</sup>. Наиболее совершенная установка, работающая по «стоп-методу» со спектрофотометрической регистрацией, описана Де Са и Гибсоном<sup>62</sup>. Применив двухлучевую спектрофотометрическую схему с модулированным световым потоком, эти авторы значительно повысили чувствительность (до  $1 \cdot 10^{-3}$  единиц оптической плотности) и снизили уровень помех.

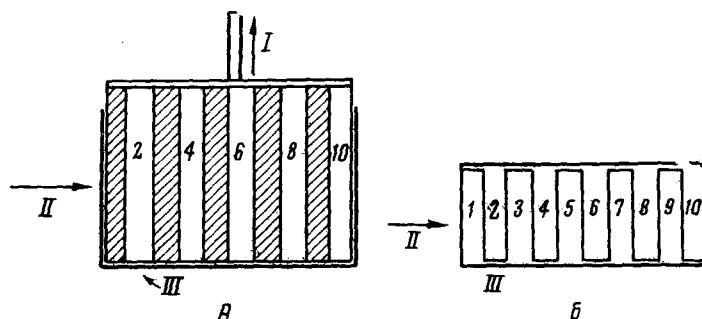


Рис. 1. Схема кюветы для метода убираемых перегородок  
А — вид сбоку. Б — вид сверху.

I — направление движения перегородки под действием пружины;  
II — направление наблюдения; III — корпус кюветы; 1, 2,  
3, 4... — отделения кюветы

В установках «стоп-метода» редко используется метод электропроводности<sup>60</sup> и потенциометрический<sup>40-42</sup>. Ввиду большой инерционности термометрические датчики в «стоп-методе» не применяются. Правда, в этих приборах можно использовать термопары из тонких проволочек<sup>63</sup> со значительно меньшей инерционностью.

К рассматриваемым методам можно отнести и метод убираемых перегородок, предложенный Конником с сотрудниками<sup>64, 65</sup> для изучения кинетики реакций, протекающих в очень разбавленных растворах, так как в этом случае можно применить длинные кюветы для наблюдения. По этому методу, так же как и в «стоп-методе», растворы быстро перемешиваются, а за реакцией следят осциллографически, но метод убираемых перегородок сильно отличается по способу смешения и конструкции кюветы для наблюдения по «стоп-методу».

Кювета, изображенная на рис. 1, имеет подвижную перегородку, делящую всю кювету на ряд отделений (на схеме десять), в которые наливают реагирующие растворы таким образом, чтобы один из них был в четных отделениях, другой — в нечетных. При помощи пружины эта перегородка может убираться (по схеме вверх), тогда растворы, находящиеся в изолированных отделениях, быстро перемешиваются (за  $10^{-3}$  сек.), и осциллограф записывает изменение светопоглощения исследуемого раствора.

Краткие технические характеристики приборов, предназначенных для изучения быстрых химических реакций струйными методами, приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, эти методы пригодны для изучения реакций с периодом полупревращения от  $10^{-4}$  до 1 сек.

ТАБЛИЦА 2

## Характеристика струйных методов

Методы	Предельное время, сек. $10^{-3}$	Требуемый объем раствора на одну кинетическую кривую, мл	Интервал температуры, $^{\circ}\text{C}$	Толщина поглощающего слоя, мм	Материал смесителя	Метод измерения концентрации
Методы постоянной струи	0,1—1		0—50	1—5	Стекло, пластмасса, латунь	Спектрофотометрический, по электропроводности, по тепловому эффекту
а. Приборы с визуальным отсчетом		500—2000				
б. Приборы с автоматической записью		6—100				
Метод ускоренной струи	1,0	0,1	10—30	2	Пластмасса	Колориметрический
Метод с тушением	10	100	10—50		Пластмасса, стекло	Любой аналитический
«Стоп-метод»	2—5	0,1—1,0	—120+40	1—10	Стекло, пластмассы	Колориметрический, спектрофотометрический, потенциометрический, по электропроводности
Метод убираемых перегородок	15	30	14—30	50	Сталь	Колориметрический

Конструирование новых смесителей и повышение скорости струи для снижения нижнего предела по времени для струйных установок мало перспективны.

При применении неводных растворителей и снижении температуры реагирующих растворов<sup>66, 67</sup> на существующих струйных установках можно изучать реакции, протекающие при  $25^{\circ}$  очень быстро (с константой скорости  $\sim 10^6$  моль/л.сек).

Для записи кинетических кривых в аппаратах, работающих по «стоп-методу», очень интересной представляется возможность использования магнитной записи вместо фотографирования осциллограмм, применяемого в существующих приборах<sup>68</sup>.

При изучении «стоп-методом» сложных реакций, протекающих с участием окрашенных веществ, большие возможности у приборов высокоскоростной спектрофотометрии, позволяющих фотографировать спектры веществ, участвующих в процессах, которые протекают за  $10^{-6}$  сек.<sup>69</sup>.

Струйные методы (особенно «стоп-метод») широко используются для изучения кинетики быстрых реакций комплексообразования. Особенно подробно этими методами изучены реакции с участием ионов меди<sup>70</sup>, железа<sup>71, 72</sup>, никеля<sup>73</sup>.

Из методов измерения концентраций наибольшее распространение получил спектрофотометрический метод, наиболее простой, но достаточно универсальный и чувствительный.

Большинство реакций комплексообразования изучаются при большом избытке посторонних электролитов, что затрудняет использование метода электропроводности для измерения концентрации реагирующих веществ, так как существующие приборы позволяют регистрировать кинетическую кривую реакции только в том случае, если изменение

электропроводности в процессе реакции превышает 10%. Однако с применением специальных усилителей<sup>74</sup> удалось снизить эту величину до 0,1%, что позволило изучить реакцию комплексообразования:



на фоне 0,2 M раствора KCl. Это открывает большие перспективы при изучении различных реакций комплексообразования, особенно тех, в процессе которых светопоглощение не изменяется.

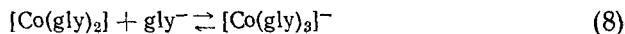
Заканчивая обзор струйных методов, необходимо отметить, что эти методы применяются при изучении химических реакций с  $t_{1/2} > 10^{-4}$  сек.

Наиболее просто устроены установки с постоянной струей и электрометрическими датчиками. При изучении многостадийных реакций с участием окрашенных веществ чаще применяют более сложную спектрофотометрическую регистрацию, что позволяет непосредственно изучать кинетику превращения любого из окрашенных веществ, участвующих в реакции.

Если же необходимо работать с небольшим расходом реагентов, применяются более сложные приборы, работающие по «стоп-методу», которые имеют такие же характеристики, как и приборы с постоянной струей, но требуют для снятия одной кинетической кривой меньше одного миллилита реагирующих растворов.

## 2. Релаксационные методы

В настоящее время только релаксационные методы позволяют непосредственно наблюдать за ходом химических реакций, протекающих за время, меньшее чем  $10^{-4}$  сек., что значительно облегчает изучение многостадийных процессов комплексообразования, например таких, как<sup>75</sup>:



(gly — ион глицина)

Серьезным ограничением этих методов является то, что они применимы лишь к равновесным процессам, когда равновесие не слишком сдвинуто в сторону образования продуктов реакции.

Релаксационные методы основаны на том, что система, находящаяся в динамическом равновесии, каким-либо способом выводится из состояния этого равновесия. После прекращения воздействия в системе возникает процесс установления первоначального равновесия. Этот процесс называется релаксацией. Релаксационные кривые описываются уравнением

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9)$$

где  $I_0$  и  $I$  — параметры, линейно зависящие от концентрации индикаторного вещества соответственно в момент времени  $t_0$  и  $t$ ;  $t$  — время,  $\tau$  — время релаксации, определяющее скорость релаксации, численно равное времени, в течение которого  $I_0$  изменится в  $e$  раз.

Химическое равновесие можно нарушить изменением некоторых физических параметров: температуры, давления, напряженности электрического поля и т. п.

Регистрация релаксации, возникающей в результате химических процессов, обычно производится по изменению светопоглощения или электропроводности исследуемого раствора.

Зная время релаксации  $\tau$  и применяя метод математической обработки, предложенный Эйгеном<sup>76-79</sup>, можно рассчитать константу скорости изучаемых процессов. Так, например, для реакции типа



время релаксации определяется уравнением

$$\tau^{-1} = (k_1 + 2k_{-1} X_e) \quad (11)$$

где  $k_1$  и  $k_{-1}$  — соответственно константы скорости прямой и обратной реакции,  $X_e$  — равновесная концентрация частиц А и В, если  $[A]=[B]$ .

Если константа равновесия (10) неизвестна, то  $k_1$  и  $k_{-1}$  можно определить по зависимости  $\tau$  от концентрации частиц АВ. Для тех же случаев, когда константа равновесия известна, константа скорости  $k_1$  вычисляется по уравнению

$$k_1 = [\tau [A] + [B] + K]^{-1} \quad (12)$$

Здесь  $[A]$  и  $[B]$  — равновесные концентрации частиц А и В,  $K$  — константа равновесия (10). Уравнение (12) справедливо, если концентрации  $[A]$  и  $[B]$  отличаются не более чем в 100 раз друг от друга.

Константа скорости реакции образования АВ ( $k_{-1}$ ) вычисляется по уравнению

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} \quad (13)$$

По способу изменения физических параметров, смещающих химическое равновесие, релаксационные методы можно разделить на две группы: способы резких и непрерывных изменений.

К первой группе относятся методы резких изменений напряженности электрического поля, давления, температуры, а также предложенный недавно метод резкого изменения концентрации  $\varepsilon^0$ .

## А. Методы резких изменений

### а. Метод резкого изменения температуры

Указанный метод — наиболее распространенный и универсальный из описанных в литературе релаксационных методов. Он применим к равновесным реакциям, которые сопровождаются тепловым эффектом. Величина изменения константы равновесия с изменением температуры определяется уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

где:  $K$  — константа равновесия,  $T$  — температура,  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции.

Релаксационные кривые записываются осциллографически по изменению светопоглощения или электропроводности исследуемых растворов.

Для получения температурного скачка в случае ионных растворов используют импульсный разряд конденсатора, заряженного до высокого напряжения<sup>79, 81-83</sup>. Упрощенная схема используемых установок, предло-

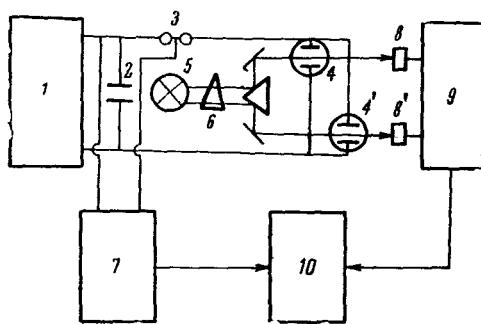
женных Эйгеном с сотр., показана на рис. 2. Высоковольтный источник тока 1 заряжает конденсатор 2 емкостью  $0,1 \mu F$  до напряжения, при котором происходит разряд через разрядник 3 и кюветы с исследуемым раствором 4 и раствором сравнения 4'. В кювету с исследуемым раствором, объемом 50 мл, помещают платиновые электроды таким образом, чтобы между ними было  $\sim 1$  мл исследуемого раствора. При высоковольтном разряде, который длится несколько микросекунд, раствор в межэлектродном пространстве нагревается приблизительно на  $10^\circ$ . Релаксационные кривые записываются фотоколориметрическим устройством, состоящим из источника света 5, монохроматора 6, фотоумножителей 8 и 8', включенных по дифференциальной схеме. Усилитель 9 связан с электронным осциллографом 10, ждущая развертка которого запускается спусковым устройством 7.

Рис. 2. Схема установки для изучения кинетики химических реакций методом температурного скачка

По изменению величины оптической плотности исследуемого раствора в процессе релаксации можно рассчитать константу скорости протекающих процессов <sup>6, 7</sup>.

Очень важно, чтобы подаваемые импульсы имели продолжительность, приблизительно равную времени релаксации. Если продолжительность подаваемого импульса  $\theta$  и время релаксации изучаемого процесса сильно отличаются по величине, то ошибка измерений значительно увеличивается. Зависимость характера наблюдаемой релаксации от значения величины отношения  $\theta/\tau$  показана на рис. 3.

В приборах, предназначенных для изучения кинетики быстрых химических реакций методом температурного скачка, получаемого за счет разряда конденсатора (как например в рассмотренном выше приборе Эйгена), изменять продолжительность подаваемого импульса, регулировать его амплитуду очень трудно. От этого недостатка свободен прибор <sup>84</sup>, в котором раствор нагревается мощным высокочастотным импульсом, снимаемым с магнетронного генератора. Этот прибор можно также применять для изучения реакций, протекающих в не ионных растворах, когда метод Эйгена неприменим. На основе использования повторяющихся высокочастотных импульсов для нагрева исследуемого раствора был создан прибор периодического температурного скачка <sup>85</sup>, повышающий как производительность труда исследователя, так и надежность получаемых данных, но, к сожалению, величина получаемого скачка невелика ( $\sim 1^\circ$ ).



Чтобы между ними было  $\sim 1$  мл исследуемого раствора. При высоковольтном разряде, который длится несколько микросекунд, раствор в межэлектродном пространстве нагревается приблизительно на  $10^\circ$ . Релаксационные кривые записываются фотоколориметрическим устройством, состоящим из источника света 5, монохроматора 6, фотоумножителей 8 и 8', включенных по дифференциальной схеме. Усилитель 9 связан с электронным осциллографом 10, ждущая развертка которого запускается спусковым устройством 7.

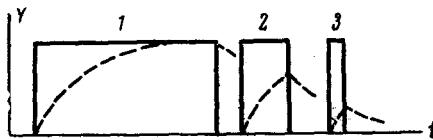


Рис. 3. Изменение сигнала релаксации для периодических импульсов в зависимости от величины отношения  $\frac{\theta}{\tau}$ .  $Y$  — величина сигнала (сплошная линия — сигнал импульса, пунктирная — сигнал релаксации);  $t$  — время.

$$1 - \frac{\theta}{\tau} = 4; 2 - \frac{\theta}{\tau} = 1; 3 - \frac{\theta}{\tau} = 1/4$$

$\theta$  — продолжительность импульса,  $\tau$  — время релаксации

Для изучения сложных многостадийных реакций, а также быстрых необратимых процессов очень перспективен прибор, совмещающий струйный метод с методом температурного скачка<sup>86, 87</sup>.

### б. Метод мгновенного изменения напряженности электрического поля

При увеличении напряженности электрического поля увеличивается электропроводность слабых электролитов. Это явление получило название эффекта Вина второго рода<sup>88</sup>. Этот эффект объясняется сдвигом равновесия: молекула слабого электролита — ионные пары — свободные ионы в сторону образования свободных ионов.

В пределах от 40 до 100 kV/cm увеличение электропроводности пропорционально приложеному напряжению. Общее увеличение может достигать 10% значения электропроводности в отсутствие электрического поля. Величина смещения определяется уравнением<sup>89</sup>:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \equiv \frac{\lambda_x - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} \cdot b\Delta E \quad (15)$$

где:  $\lambda_x$  — электропроводность раствора при силе поля  $x$ ,  $\lambda_0$  — электропроводность раствора при силе поля, равной нулю,  $\alpha = \frac{C_i}{C_0}$  — степень диссоциации под действием поля,  $C_i$  — концентрация образовавшихся под действием поля ионов,  $C_0$  — общая концентрация слабого электролита,  $E$  — напряженность поля,  $b$  — параметр, зависящий от подвижности заряда, абсолютной диэлектрической проницаемости и температуры.

Впервые метод мгновенного изменения напряженности электрического поля был применен Эйгеном с сотрудниками для изучения кинетики реакции<sup>76, 90-92</sup>:



Релаксационные кривые большей частью регистрируются по изменению электропроводности, а получаемые экспериментальные данные обрабатываются обычными методами, описанными ранее.

### в. Метод мгновенного изменения давления

Влияние давления на константу равновесия описывается уравнением<sup>9</sup>:

$$\beta = \exp \left[ \int_{P_1}^{P_2} (\partial \ln K / \partial P)_s dP \right] = \exp \left[ \int_{P_1}^{P_2} \frac{-\Delta V^0 + \Delta H^0 (\partial V / \partial T)_p C_p}{RT} dP \right] \quad (17)$$

где  $\Delta V^0$  и  $\Delta H^0$  — изменения объема и энталпии,  $\beta$  равно отношению  $\frac{K_2}{K_1}$  ( $K_2$  и  $K_1$  — соответственно константы равновесия при  $P = P_2$  и  $P = P_1$ ).

Из этого уравнения видно, что при изменении давления изменяется значение константы равновесия, в результате чего возникают релаксационные процессы, скорость которых определяется скоростью протекающих при этом химических реакций<sup>93-95</sup>.

Величина смещения  $\beta$  равна  $4 \cdot 10^{-3}$  при  $\Delta V^0 = 1 \text{ см}^3/\text{моль}$  и изменении давления от 1 до 100 *атм*<sup>96</sup>. Это смещение легко можно зарегистрировать различными физико-химическими методами.

Применяемые в методе мгновенного изменения давления приборы различаются как по методам изменения давления, так и по способам измерения концентрации реагирующих веществ в процессе релаксации.

Давление можно изменять открытием специального крана, связывающего автоклав с баллоном со сжатым газом<sup>96</sup>. Так как этот кран открывается вручную, на таких приборах можно изучать реакции с периодом полупревращения, большим, чем  $10^{-1}$  сек.

Более современный способ резкого изменения давления<sup>97</sup> заключается в том, что тонкая стальная перегородка, установленная в системе, которая соединяет баллон со сжатым газом и автоклав с исследуемым раствором, быстро прокалывается специальной стальной иглой, в результате чего резко (за  $10^{-5}$  сек) падает давление в автоклаве. Как утверждают авторы, используя этот метод, можно изучать реакции с  $t_{1/2}$ , большим, чем  $10^{-5}$  сек.

Во всех описанных приборах измерение концентрации реагирующих веществ производится либо по электропроводности, либо спектрофотометрическим способом.

Большим преимуществом метода резкого изменения давления является возможность непосредственного изучения процессов превращения внешнесферных комплексов во внутрисферные и обратно, что нельзя сделать ни одним другим методом, за исключением метода ЯМР.

## Б. Методы периодического воздействия

Быстрые химические реакции можно изучать, применяя не только импульсные методы, но и используя методы периодического воздействия. Из этих методов наибольшее распространение получили метод, использующий поглощение ультразвука, и метод ЯМР.

### а. Метод поглощения ультразвука

При помощи ультразвука можно изучать химические реакции, длительность которых приблизительно равна периоду звуковой волны. На характер зависимости поглощения звука от частоты влияют изменения свободной энергии, энтропии, объема в процессе реакции, а также скорость протекающих в системе химических реакций<sup>98-101</sup>, поэтому, изучая поглощение ультразвука исследуемым раствором, можно получить как кинетические, так и термодинамические данные<sup>89, 102</sup>. В случае одностадийных реакций на кривой «поглощение — частота ультразвука» появляется максимум, по положению которого можно определить время релаксации, а используя уравнения (11, 12), вычислить константу скорости изучаемой реакции.

Для многостадийных реакций математическая обработка экспериментальных данных значительно усложняется<sup>103, 104</sup>. Имеется метод расчета, применимый лишь для двуступенчатого процесса<sup>105, 106</sup>.

При изучении быстрых химических реакций акустическим методом используется оборудование, которое обычно применяют для измерения скорости и поглощения ультразвука в жидкостях<sup>60, 107, 108</sup>.

К недостаткам рассматриваемого метода можно отнести относительную сложность применяемого оборудования, трудности, встречающиеся при обработке экспериментальных данных для сложных реакций, а также большие количества растворов, необходимые для проведения эксперимента.

### б. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Метод ЯМР применим для изучения кинетики химических реакций, протекающих с самыми различными скоростями. Сущность ЯМР заключается в том, что если имеющее магнитный момент атомное ядро помещено в однородное магнитное поле, то энергетические уровни этого ядра расщепляются, и появляется возможность поглощения или испускания квантов энергии при переходе ядра с одного расщепленного уровня на другой. Величина этого расщепления зависит от степени экранирования ядра, которое определяется характером образующегося химического соединения.

По изменению интенсивности полосы поглощения во времени можно изучать реакции, протекающие с обычной скоростью, а используя метод изменения формы полос поглощения, в частности их уширение, можно получить информацию о кинетике реакций, протекающих на 50% за  $10^{-8}$  сек.

Подробности об аппаратуре, применяемой в исследованиях быстрых реакций методом ЯМР, методах расчета констант скоростей по экспериментальным данным можно найти в многочисленных монографиях и обзорах, посвященных этому вопросу<sup>6, 7, 104, 109-114</sup>.

Метод ЯМР особенно широко используется при изучении быстрых реакций обмена. Для этого необходимо, чтобы были известны параметры полос поглощения ЯМР изучаемых соединений в отсутствие обмена. Получить такие данные можно, например, снимая спектры ЯМР индивидуальных соединений. В случае быстрого обмена полосы поглощения индивидуальных соединений расширяются, при определенной скорости они сливаются, превращаясь в одну широкую полосу, которая при увеличении скорости обмена постепенно сужается.

Слияние полос поглощения в случае быстрого обмена можно объяснить, используя принцип неопределенности, который для данного случая можно записать в виде:

$$\tau \Delta v \approx \frac{1}{2} \pi \quad (18)$$

где  $\Delta v$  — расстояние между резонансными сигналами ( $\text{см}^{-1}$ );  $\tau$  — наименьшее время, при котором эти сигналы еще существуют раздельно.

Зная форму полученной полосы, ее уширение по сравнению с полосами индивидуальных соединений, можно найти скорость обмена<sup>104</sup>.

Для получения более точных данных, а также для определения порядка изучаемых реакций, путем изменения некоторых параметров (температуры, концентрации катализаторов) увеличивают скорость реакции обмена до тех пор, пока максимумы полос поглощения, соответствующие различным химическим сдвигам, не сольются. По положению и форме образующейся полосы определяют константу скорости реакции, а по виду зависимости: величина уширения полосы ( $\Delta v$ ) — изменяемый параметр ( $P$ ) определяют порядок изучаемой реакции, причем по характеру изменения этой зависимости можно различить четыре случая<sup>115, 116</sup> (рис. 4). В случае зависимости  $\Delta v$  от параметра  $P$ , изображенной на

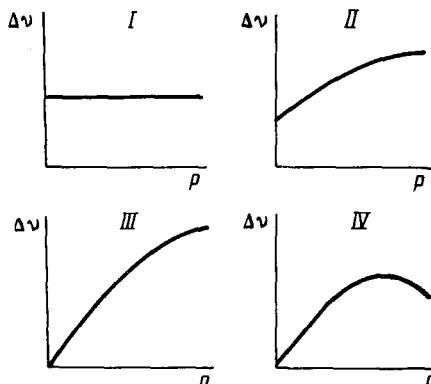


Рис. 4. Зависимость  $\Delta v$  от параметра  $P$  для различных типов химических реакций

рис. 4 (случай I) обмен идет очень медленно; существует только «внешнесферная релаксация», когда в процессе релаксации участвуют частицы внешней сферы<sup>117</sup>. Так например, такая зависимость наблюдается для этилендиаминовых комплексов никеля. В случае II получаемая кривая начинается не от нуля, что возможно при протекании в системе одновременно реакций 1-го и 2-го порядка.

Используя эту зависимость, можно рассчитать как константу скорости первого порядка, так и константу скорости реакции второго порядка, как это было сделано<sup>115</sup> для глициновых комплексов трехвалентных кобальта и железа.

Случай III соответствует реакциям 2-го порядка, а случай IV наблюдается тогда, когда с изменением параметра  $P$  изменяется концентрация частиц, вносящих различный вклад в расширение полосы поглощения. Случай IV наблюдается для многих соединений двухвалентной меди<sup>115</sup>.

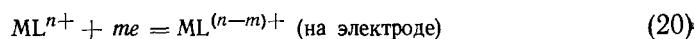
Возможности метода ЯМР при изучении сложных реакций можно значительно расширить, применив его в струйных установках<sup>46</sup>.

Необходимо отметить, что метод ЯМР (когда для определения константы скорости используется изменение формы полос поглощения) применим лишь для изучения очень быстрых реакций комплексообразования (с  $t_{1/2} < 10^{-4}$  сек.) в равновесных системах с участием элементов, ядра которых имеют спин, отличный от нуля.

## В. Электрохимические методы

В полярографии имеется группа явлений, когда основной электрохимической реакции восстановления деполяризатора предшествуют химические реакции, протекающие в приэлектродном слое, в результате которых деполяризатор или регенерируется, или образуется из невосстановленных при данных условиях соединений. В результате этих процессов возникают полярографические токи, по своей природе отличающиеся от диффузионных токов<sup>118</sup>, называемыеся каталитическими или кинетическими токами. Величина как каталитических, так и кинетических токов зависит от многих факторов, в частности, от скорости сопряженных с электрохимической реакцией химических реакций<sup>119, 120</sup>.

Для сопряженных процессов вида



Брдичка и Визнер<sup>119</sup> вывели приближенное уравнение, связывающее силу каталитического тока с константой скорости реакции (19)

$$\mu k_1 = \frac{i_{\text{кат}}}{nFq10^3C_M(aC_L - i_{\text{кат}})} \quad (21)$$

где  $n$  — количество участвующих в электрохимической реакции электронов,  $F$  — число Фарадея,  $k_1$  — константа скорости реакции (19);  $q$  — средняя площадь ртутной капли;  $i_{\text{кат}}$  — максимальный каталитический ток в микроамперах;  $a$  — константа Ильковича, равная  $605 n D_L^{1/2} m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot 10^3$ ;  $\mu$  — толщина приэлектродного слоя, в котором протекает химическая реакция.

Более точное уравнение, связывающее константу скорости химической реакции с силой каталитического (кинетического) тока, для аналогичных химических реакций вывел Коутецкий<sup>120</sup>.

Это уравнение имеет вид

$$\frac{i_{\text{кин}}}{i_{\text{дифф}}} = \frac{0,886 [(k_1/K) t]^{1/2} M}{1 + 0,886 [(k_1/K) t]^{1/2} M} - \frac{11 D^{1/2} m^{-1/2} t^{1/2} (k_1 t/K)^{1/4} M^{1/2}}{1 + 0,14 (k_1 t/K) M^2} \quad (22)$$

где  $i_{\text{кин}}$  — сила кинетического тока,  $i_{\text{дифф.}}$  — сила диффузионного тока;  $K$  — константа равновесия (19), равная отношению  $k_2/k_1$ ;  $k_1$  — константа скорости реакции образования комплекса  $ML^{n+}$ ;  $k_2$  — константа скорости диссоциации этого комплекса;  $m$  — скорость капания ртути  $\text{мг/сек}$ ;  $t$  — время жизни капли, сек.

$$D = (D_M + K D_L) (1 + K) \text{ и } M = (D/D_L) (D_M/D_L)^{1/2}$$

где  $D_M$  и  $D_L$  — соответственно коэффициенты диффузии иона металла и лиганда. Соотношение (22) справедливо при условии, что  $K \gg 1$  и  $(k_1 + k_2) t \gg 1$ , т. е. для относительно быстрых реакций.

Используя табличные значения функции (22), найденные Коутецким и Чижеком<sup>121</sup>, можно по экспериментальным данным вычислить константу скорости реакции (19).

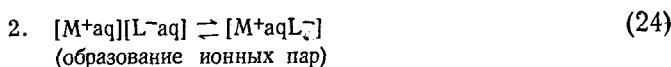
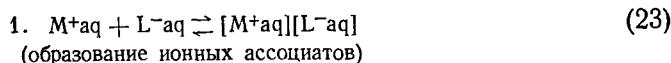
Подобным способом можно вычислить константы скоростей простых химических реакций первого и второго порядка. Если же протекающая в реакционном слое реакция сложная или имеет порядок выше второго, использовать электрохимические методы для определения констант скоростей быстрых реакций затруднительно. Кроме того, полученные данные имеют плохую воспроизводимость и требуют большего избытка лиганда и посторонних веществ.

## Г. Прочие методы

Наряду с рассмотренными методами, для изучения быстрых химических реакций в растворах используют методы релаксации концентрации<sup>80</sup>, импульсного фотолиза<sup>122</sup> и радиолиза<sup>123</sup>, импульсной электропроводности<sup>94</sup>. Вычислять константы скоростей сверхбыстрых (с периодом полупревращений от  $10^{-14}$  до  $10^{-11}$  сек.) реакций можно по расширению линий в спектрах комбинационного рассеяния<sup>124, 125</sup>. Эти методы еще не получили распространения при изучении быстрых реакций комплексообразования.

## III. БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Большинство реакций комплексообразования можно рассматривать как многостадийные, в которых главную роль играют реакции замещения. В водных растворах все ионы гидратированы, поэтому даже при простом электростатическом взаимодействии наиболее вероятно, что образование комплексных частиц протекает через несколько стадий, например



Различными методами было показано, что образование ассоциатов, внешнесферных комплексов определяется диффузионными процессами и протекает с константой скорости порядка  $10^8$ — $10^{10}$  сек $^{-1}$ . Во многих случаях стадия превращения внешнесферных комплексов в комплексные соединения с лигандами во внутренней сфере (реакция 25) является лимитирующей; на нее больше, чем на любую другую стадию, влияют индивидуальные характеристики взаимодействующих частиц<sup>12</sup>.

При образовании комплексных соединений реакции замещения могут быть двух видов: замещение в комплексном соединении одного лиганда другим или одного иона металла другим. По классификации, предложенной Ингольдом, эти виды замещения называются соответственно нуклеофильными ( $S_N$ ) и электрофильными ( $S_E$ ) реакциями замещения. Вид замещения определяется исходными и конечными продуктами реакции.

Большинство изученных в настоящее время быстрых реакций комплексообразования относится к реакциям нуклеофильного замещения ( $S_N$ ).

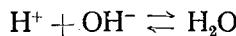
### 1. Скорость реакций нуклеофильного замещения

#### a. Влияние природы иона металла

На скорость реакций нуклеофильного замещения оказывают влияние многие факторы, к главнейшим из которых относятся природа взаимодействующего лиганда, а также параметры, характеризующие центральный ион: электронная конфигурация, размер, заряд.

До сих пор не существует ни одного надежного метода количественного расчета констант скоростей быстрых реакций, протекающих в растворе. Существующие теории лишь объясняют относительное изменение константы скорости при изменении какого-либо параметра. Из таких теорий наибольшее распространение получили теории, использующие электростатический подход, а также теория поля лигандов.

Электростатический подход впервые использовал Дебай<sup>20, 126</sup>, который, применив закон Стокса к ионным реакциям типа



нашел зависимость между максимально возможной константой скорости и электростатическими характеристиками реагирующих частиц:

$$k_{\text{ск}} = \frac{4\pi n Z_1 Z_2 e_0^2 (D_1 + D_2)}{10^8 \epsilon k T \left[ \exp \left( \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{\epsilon k T \sigma} \right) \right]} \quad (26)$$

где  $n$  — число Авогадро, равное  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $Z_1$  и  $Z_2$  — заряды ионов (положительное или отрицательное число);  $e_0$  — заряд электрона, равный  $4,80 \cdot 10^{-10}$  см $^{3/2}$  сек $^{-1}$ ;  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии соответствующих ионов в см $^2$  сек $^{-1}$ ;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость;  $k$  — константа Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг·град $^{-1}$ ;  $T$  — температура по Кельвину;  $\sigma$  — толщина реакционного слоя, см ( $\sigma = 7,5 \cdot 10^{-8}$  см).

Это уравнение справедливо только для разбавленных растворов и реакций, скорость которых определяется диффузией реагирующих ионов.

При значениях  $D_i$  от  $10^{-3}$  до  $10^{-4}$  см $^2$  сек $^{-1}$  и  $\sigma$  от 1 до 12 Å (т. е. значений параметров, характеризующих обычные ионы) константа скорости

реакций комплексообразования, вычисленная по уравнению (26), может изменяться от  $10^7$  до  $10^{10}$  моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>. Такие константы скорости наблюдаются для реакций с участием ионов щелочных, щелочноземельных металлов, а также некоторых ионов двухвалентных металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) (см. ниже, табл. 7—11).

На основе электростатической теории можно лишь в некоторых случаях предсказать изменения константы скорости реакции с участием ионов с заполненной электронной оболочкой, но эта теория не может объяснить изменение константы скорости в реакциях с участием ионов переходных металлов. Так например, она не может объяснить большое различие в скоростях реакций с участием ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , имеющих практически одинаковые электростатические характеристики.

Пользуясь теорией кристаллического поля и поля лигандов<sup>127—131</sup> для реакций с участием ионов переходных металлов, можно в некоторых случаях рассчитать энергетические характеристики первоначального и возможного переходного состояния. Расчет этих характеристик помогает предвидеть качественные изменения в энергии активации, а поэтому и в скорости реакций комплексообразования с участием переходных элементов.

Энергетические характеристики переходного комплекса в основном определяются его стереохимией. В первом приближении структуру переходного состояния можно определить исходя из механизма нуклеофильного замещения, которое может протекать либо по мономолекулярному ( $S_N1$ ), либо по бимолекулярному ( $S_N2$ ) механизму.

В первом случае комплекс с координационным числом (к. ч.) 6 превращается в комплекс с к. ч. 5, т. е. октаэдрическая конфигурация переходит в квадратную пирамиду или тригональную бипирамиду. Во втором случае комплекс с к. ч. 6 превращается в переходный комплекс с к. ч. 7, который имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды.

Определить, по какому механизму ( $S_N1$ ) или ( $S_N2$ ) протекает реакция замещения, можно по зависимости константы скорости реакции от давления<sup>1</sup> или от электростатических характеристик центрального поля.

Данные приближенного расчета изменения энергии при изменении конфигурации, связанные с превращением исходного комплексного соединения в переходный комплекс, приведены в табл. 3, взятой из монографии Басоло и Пирсона<sup>131</sup>. Расчет был выполнен с использованием приближений метода кристаллического поля.

ТАБЛИЦА 3

Изменение энергии (в ед.  $Dq$ ) при переходе исходного комплексного соединения в промежуточный комплекс для реакций замещения с участием элементов первого переходного периода

Электро- роная конфи- гура- ция	Механизм $S_N1$ ок- таэдр $\rightarrow$ квадратная пирамида		Механизм $S_N2$ ок- таэдр $\rightarrow$ пентаго- нальная пирамида		Элект- роная конфи- гура- ция	Механизм $S_N1$ ок- таэдр $\rightarrow$ квадратная пирамида		Механизм $S_N2$ ок- таэдр $\rightarrow$ пентаго- нальная пирамида	
	сильное поле	слабое поле	сильное поле	слабое поле		сильное поле	слабое поле	сильное поле	слабое поле
	$d^0$	0,00	0,00	0,00	$d^6$	4,00	-0,57	8,52	-1,28
$d^1$	-0,57	-0,57	-1,28	-1,28	$d^7$	-1,14	1,14	5,34	-2,56
$d^2$	-1,14	-1,14	-2,56	-2,56	$d^8$	2,00	2,00	4,26	4,26
$d^3$	2,00	2,00	4,26	4,26	$d^9$	-3,14	-3,14	1,07	-1,07
$d^4$	1,43	3,14	2,98	1,07	$d^{10}$	0,00	0,00	0,00	0,00
$d^5$	0,86	-0,57	1,70	0,00					

Как видно из табл. 3, наибольшее изменение энергии необходимо для ионов с  $d^3$ ,  $d^6$  и  $d^8$  электронными конфигурациями, т. е. реакции с участием этих ионов протекают с большей энергией активации и поэтому должны быть медленнее реакций с участием других ионов.

Это положение подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными (табл. 4).

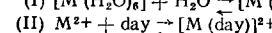
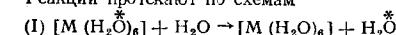
Более подробное рассмотрение зависимости реакционной способности от электронной структуры реагирующих ионов с позиций теории кристаллического поля позволяет предвидеть, что скорость реакций комплексообразования должна уменьшаться в ряду ионов, имеющих

ТАБЛИЦА 4

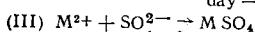
Значения констант скорости реакций образования комплексных соединений элементов первого переходного периода

Электрон- ная конфи- гурация	Ионы	I* $k, M^{-1} \text{ сек}^{-1}$	II* $k, M^{-1} \text{ сек}^{-1}$	III* $k, M^{-1} \text{ сек}^{-1}$
$d^0$	$\text{Ca}^{2+}$	$10^8$	$7 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	$2 \cdot 10^7$	—	$10^6$
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	$3 \cdot 10^6$	—	$6 \cdot 10^6$
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	$33 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$	$10^8$
$d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	$10^4$
$d^9$	$\text{Cu}^{2+}$	$3 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^6$	$10^8$
$d^{10}$	$\text{Zn}^{2+}$	$2 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$

\* Реакции протекают по схемам



day — пиридин-2-азо-*p*-диметиланилин



электронную конфигурацию  $d^5 > d^4 > d^3 > d^6$  как для механизма  $S_N1$ , так и для механизма  $S_N2$ . К сожалению, этот расчет был выполнен со многими допущениями и пока нет надежных экспериментальных данных, подтверждающих это предположение.

Качественные результаты можно получить, рассматривая влияние эффекта Яна — Теллера на реакционную способность комплексных соединений<sup>13, 131</sup>. Эффект Яна — Теллера заключается в том, что в симметричной многоатомной нелинейной молекуле с вырожденным электронным состоянием возникают искажения, в результате которых понижается симметрия молекулы<sup>132</sup>. Так например, в системе  $d^9$  (ион  $\text{Cu}^{2+}$ ) имеется одна вакантная  $eg$ -орбиталь, оси которой проходят через центральный ион и противоположные лиганды. Отсутствие электрона на одной из  $eg$ -орбиталей уменьшает экранирование центрального иона, что приводит к увеличению силы взаимодействия отрицательно заряженных лигандов с центральным ионом, в результате чего сокращается расстояние между ними. Сдвигаться к центральному иону будут либо два, либо четыре лиганда; соответственно в октаэдре возникнут либо две коротких и четыре длинных, либо четыре коротких и две длинных связи, и он превратится в бипирамиду.

Лиганды, расположенные дальше от центрального иона, более реакционноспособны, так как подвижность лигандов увеличивается с увеличением искажения, поэтому скорость реакций замещения в случае высокосимметричных комплексов должна быть значительно меньше скорости реакций замещения в менее симметричных комплексах.

ТАБЛИЦА 5

Искажение октаэдрических комплексов  
переходных металлов первого ряда  
(эффект Яна — Теллера)<sup>132</sup>

Конфигурация	Симметрия	Ожидаемое искажение из-за орбитального вырождения	Конфигурация	Симметрия	Ожидаемое искажение из-за орбитального вырождения
$d^1$	$T_{2g}$	малое	$d^6$	$5 T_{2g}$	малое
$d^2$	$3 T_{1g}$	малое	$d^7$	$4 T_{1g}$	малое
$d^3$	$4 A_{2g}$	0	$d^8$	$3 A_{2g}$	0
$d^4$	$5 E_g$	большое	$d^9$	$2 E_g$	большое
$d^5$	$6 A_{1g}$	0			

Зависимость искажения, возникающего при октаэдрической конфигурации вследствие эффекта Яна — Теллера, для ионов переходных металлов первого ряда от электронной структуры этих ионов показана в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что наибольшие искажения возникают при структурах  $d^4$  и  $d^9$ , поэтому комплексы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  должны обладать наибольшей реакционной способностью. Это положение подтверждается имеющимися экспериментальными данными (табл. 4).

При рассмотрении механизма реакций замещения в ряду соседних элементов с позиции метода молекулярных орбиталей<sup>133</sup> решающую роль играет изменение эффектов антисвязывания в процессе образования активированного комплекса, так как остальные характеристики комплекса либо не изменяются, либо изменяются монотонно. Это полу-

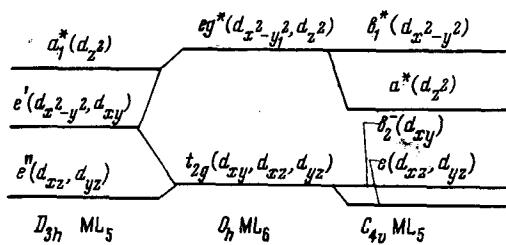


Рис. 5. Изменение симметрии и расположение орбиталей для механизма  $S_N1$

жение наиболее целесообразно иллюстрировать на примере реакций замещения в октаэдрических комплексах типа  $\text{ML}_6$ .

При диссоциативном механизме активированный комплекс имеет состав  $\text{ML}_5$  и конфигурацию тетрагональной пирамиды (симметрия  $C_{4v}$ ) или тригональной бипирамиды (симметрия  $D_{3h}$ ). Изменение симметрии и расположение орбиталей в этих двух случаях показано на рис. 5.

При образовании  $\text{ML}_5$  с расположением лигандов по вершинам тетрагональной пирамиды несвязывающая орбиталь  $t_{2g}$  превращается в несвязывающие же орбитали  $b_2$  и  $e$ , и энергия этих орбиталей существенно не меняется. Антисвязывающая орбиталь  $eg$  превращается в две новые антисвязывающие орбитали  $b_1$  и  $a_1^*$ , при этом эффект антисвязывания на орбитали,  $a_1^*(d_{z^2})$ , значительно понижается.

Если на орбитали  $eg^*$  в комплексе находятся электроны, то при образовании комплекса  $ML_5$  должно наблюдаться перераспределение электронов с выигрышем энергии при переходе электронов с орбитали  $eg^*$  на орбиталь  $a_1^*$ . Этот переход нарушает монотонный ход изменения скорости реакций у комплексов с металлами, имеющими  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^9$  и  $d^{10}$  конфигурации (комpleксы  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  и т. д.) и приводит к тому, что для соединений этих металлов энергия активации ниже и скорости реакций замещения больше, чем у соседних элементов. По-видимому, именно для соединений этих элементов (типа  $ML_6$ ) характерно замещение по механизму  $S_N1$ .

К аналогичным выводам можно прийти и в том случае, если активированному комплексу  $ML_5$  присвоить структуру тригональной бипирамиды (симметрия  $D_{3h}$ ). В отличие от предыдущего случая здесь особенно высокой энергией активации должна характеризоваться реакция замещения в комплексе  $ML_6$  металла с электронной структурой  $d^3$  (соответственно  $d^8$ ), так как в этих соединениях необходимо промотировать один из электронов с несвязывающей орбитали  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) на антисвязывающую орбиталь  $e'$ .

При ассоциативном механизме ( $S_N2$ ) активированный комплекс имеет состав  $ML_7$  и конфигурацию пентагональной бипирамиды (симметрия  $D_{5h}$ ) с характеристикой и расположением орбиталей, приведенными на рис. 6. В этом случае монотонный ход изменения энергии активации (и скорости реакции) нарушается

металлов со структурой  $d^3$  (соответственно  $d^8$ ) в связи с промотированием одного из электронов с несвязывающей  $t_{2g}$ -орбитали на антисвязывающую  $e'_2$  орбиталь ( $d_{xy}$ ).

Энергия активации несколько снижается у комплексов металлов с конфигурацией  $3d^4$  ( $3d^9$  соответственно) и остается примерно такой же для комплексов металлов с конфигурацией  $3d^5$  ( $3d^{10}$  соответственно) (табл. 6).

Рис. 6. Изменение симметрии и расположение орбиталей для механизма  $S_N2$

Экспериментальные данные хорошо согласуются с ходом изменения скорости реакций замещения по механизму  $S_N2$ . Действительно, комплексы металлов с электронной конфигурацией  $d^3$  и  $d^8$  реагируют при реакциях замещения сравнительно медленно и в этом отношении заметно отличаются от комплексов соседних металлов.

Постепенное увеличение прочности комплексов в ряду переходных металлов с увеличением порядкового номера металла приводит к постепенному увеличению энергии активации реакций замещения (уменьшению скорости). Это замедление скорости становится особенно выраженным у комплексов металлов с электронной структурой  $d^3$  и  $d^8$  при протекании реакций по механизму  $S_N2$  из-за необходимости промотирования одного из электронов на антисвязывающую орбиталь. Комплексы же металлов с конфигурациями  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^9$  и  $d^{10}$  оказываются значительно более реакционноспособными при  $S_N2$  и особенно при механизме  $S_N1$  из-за перехода одного электрона с более высокой на более низкую антисвязывающую орбиталь.

К сожалению, ни один из имеющихся методов не позволяет вычислять абсолютные значения констант скоростей и энергии активации

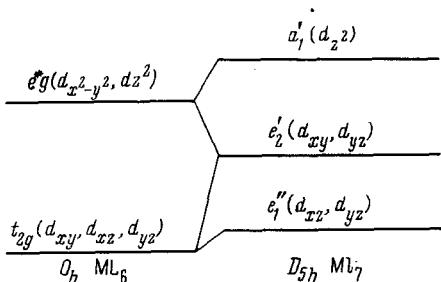


ТАБЛИЦА 6

Изменение эффектов антисвязывания при реакциях, протекающих по механизму  $S_N1$  и  $S_N2^{133}$

Электрон- ная струк- тура	$\sigma$ -антисвязывание			$\pi$ -антисвязывание		
	ML <sub>5</sub> ( $D_{3h}$ )	ML <sub>5</sub> ( $C_{4v}$ )	ML <sub>7</sub> ( $D_{5h}$ )	ML <sub>5</sub> ( $D_{3h}$ )	ML <sub>5</sub> ( $C_{4v}$ )	ML <sub>7</sub> ( $D_{5h}$ )
Высокоспиновые комплексы						
$d^1$	0,0	0,0	0,0	-0,5	-1,0	+0,5
$d^2$	0,0	0,0	0,0	-1,0	-2,0	+1,0
$d^3$	+1,13	0,0	+1,88	-3,5	-2,0	-0,5
$d^4$	-0,75	-1,0	+0,75	-2,0	-2,0	+2,0
$d^5$	-1,0	-1,0	+1,0	-2,0	-2,0	+0,5
$d^6$	-1,0	-1,0	+1,0	-1,5	-3,0	+2,5
$d^7$	-1,0	-1,0	+1,0	-3,0	-4,0	+3,0
$d^8$	+0,43	-1,0	+2,88	-5,5	-4,0	+1,5
$d^9$	-1,75	-2,0	+1,75	-4,0	-4,0	+4,0
Низкоспиновые комплексы						
$d^3$	0,0	0,0	0,0	-1,5	-3,0	+1,5
$d^4$	0,0	0,0	0,0	-2,0	-4,0	+2,0
$d^5$	+1,13	0,0	+1,88	-4,0	-4,0	+0,5
$d^6$	+2,25	0,0	+3,75	-5,5	-4,0	-1,0
$d^7$	+0,38	-1,0	+2,63	-4,0	-4,0	+1,5
$d^8$	-1,5	-2,0	+1,5	-4,0	-4,0	+4,0

реакций комплексообразования. Все существующие теории в лучшем случае лишь объясняют относительное изменение скорости реакций комплексообразования в ряду переходных элементов.

#### 6. Влияние природы лиганда

Скорость многих реакций комплексообразования не зависит от природы принимающих участие в реакции лигандов. Так, например, многие ионы с зарядом  $2+$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) реагируют с различными лигандами приблизительно с одинаковой скоростью (табл. 7)

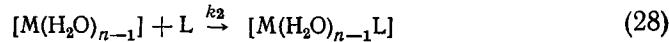
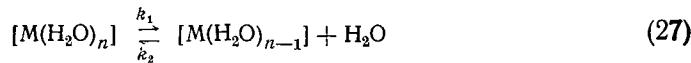
ТАБЛИЦА 7

Константы скорости (в  $M^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ) для некоторых реакций комплексообразования ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  с различными лигандами \*

Лиганды	Ионы			
	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Co^{2+}$
$Br^-$	$5,0 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^9$	—	—
I	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^9$	—	—
$SO_4^{2-}$	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	—	—
dye	$4 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	—	—
$CH_3COO^-$		$3 \cdot 10^8$	—	—
imid	—	—	$5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$
gly	—	—	$1,5 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^5$
dgly	—	—	$2,1 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^5$
dye	—	—	$4 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^4$
$SO_4^{2-}$	—	—	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$

\* imid — имидазол, gly — глицин, dgly — глицингликоль, dye — пиридин-2-азо-*p*-диметиланилин.

Это можно объяснить тем, что рассматриваемые реакции протекают по  $S_{N}1$ -механизму по схеме<sup>134</sup>:



Используя метод стационарного состояния и полагая, что концентрация  $[M(H_2O)_{n-1}]$  значительно меньше концентрации  $[M(H_2O)_n]$ , можно написать:

$$\frac{d[M(H_2O)_{n-1}L]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [M(H_2O)_n] [L]}{k_2 + k_3 [L]} \quad (29)$$

при  $k_3 \gg k_2$  получаем:

$$\frac{d[M(H_2O)_{n-1}L]}{dt} = k_1 [M(H_2O)_n] \quad (30)$$

Из (30) следует, что при образовании комплексных соединений лимитирующей является стадия (27) отщепления воды, а скорость комплексообразования совершенно не зависит от природы лиганда<sup>134-136</sup> (см. табл. 7).

По этой же причине при ступенчатом комплексообразовании скорость присоединения каждого последующего лиганда обычно меньше или равна скорости присоединения предыдущего лиганда. Если же замещение молекулы воды идет через образование внешнесферного комплекса и его константа устойчивости больше единицы, то может наблюдаться обратный эффект<sup>137, 138</sup>.

Замечено, что в реакциях с полидентатными лигандами при образовании хелатных соединений скорость комплексообразования резко уменьшается. Вероятно, это связано с многостадийностью процессов образования циклов<sup>135, 136, 139</sup>.

## 2. Скорость реакций диссоциации комплексных соединений

Влияние различных факторов на скорость реакций диссоциации комплексов подробно рассмотрено в работах Вилкинса с сотрудниками<sup>70, 137, 138, 140-144</sup>. Они показали, что скорость реакций диссоциации в большей степени, чем скорость реакций комплексообразования, зависит от природы лиганда. Так например, константы скорости реакций диссоциации комплексов двухвалентного никеля:



соответственно равны:  $10^2$  сек $^{-1}$  ( $k_1$ ),  $5,8$  сек $^{-1}$  ( $k^2$ ),  $0,14$  сек $^{-1}$  ( $k_3$ ), в то время как константы скорости образования этих комплексов соответственно равны  $10^4 M^{-1}$  сек $^{-1}$ ,  $10^4 M^{-1}$  сек $^{-1}$  и  $10^6 M^{-1}$  сек $^{-1}$ .

Для многих описанных в литературе реакций константы скорости диссоциации всегда меньше константы скорости реакции образования одного и того же комплексного соединения.

Если при комплексообразовании лимитирующей является стадия отщепления воды, то для комплексных соединений с одним и тем же цент-

ральным ионом и различными лигандами, а также для отдельных стадий многоступенчатого процесса комплексообразования справедливо правило<sup>142</sup>, по которому

$$\Delta \lg k_d \approx -\Delta \lg K_c \quad (34)$$

где  $k_d$  — константа скорости реакции диссоциации комплексного соединения,  $K_c$  — ступенчатая константа устойчивости этого же соединения. Это правило проверено на ряде соединений двухвалентного никеля<sup>142</sup>.

### 3. Влияние стереохимических факторов

Влияние стереохимических факторов на скорость быстрых реакций комплексообразования почти не изучалось. Имеются лишь данные о зависимости скорости реакции от угла атаки для ионов с различной электронной конфигурацией<sup>12, 144, 145</sup>.

Наммс и Стайнфилд<sup>75, 139</sup>, изучая кинетику реакций образования комплексных соединений двухвалентных кобальта и никеля и марганца с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланином, обнаружили, что скорость реакции комплексообразования с  $\beta$ -аланином значительно меньше скорости образования таких же соединений с  $\alpha$ -аланином. Это различие в скоростях объясняется тем<sup>139</sup>, что образование цикла в перечисленных соединениях протекает ступенчато, а в случае с  $\beta$ -аланином из-за стерических затруднений занятие вакантного места молекулой воды протекает быстрее, чем замыкание цикла. Этот тип замещения был назван замещением, контролируемым стереохимическими факторами.

## IV. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО $S_N$ -МЕХАНИЗМУ

### 1. Реакции с участием элементов I группы

Кинетику реакций комплексообразования с участием ионов щелочных металлов начали изучать только в последнее время. Исследование этих реакций задерживали по крайней мере две причины: реакции комплексообразования с участием ионов щелочных металлов протекают очень быстро, а прочность образующихся комплексов невелика, поэтому все исследования необходимо проводить при больших концентрациях лиганда, когда влияние посторонних ионов весьма значительно. Имеющиеся в литературе данные об этих реакциях представлены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости реакций замещения воды различными лигандами для ионов щелочных металлов\*  
( $\mu = 0,5$ ,  $pH > 11$ ,  $T = 20^\circ$ )

Ионы	Лиганды			
	Edta <sup>4-</sup>	Nta <sup>3-</sup>	Imda <sup>2-</sup>	Tmp <sup>3-</sup>
Li <sup>+</sup>	$4,8 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^8$
Na <sup>+</sup>	$4,7 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
K <sup>+</sup>	$7,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^8$	—	$5 \cdot 10^9$
Rb <sup>+</sup>	$1,4 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^8$	—	$5 \cdot 10^9$
Cs <sup>+</sup>	$2,1 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^8$	—	$5 \cdot 10^9$

\* Константы (сек.<sup>-1</sup>) получены ультраакустическим методом<sup>14</sup>. Edta<sup>4-</sup> — этилендиаминтетрацетат, Nta<sup>3-</sup> — анион нитролитрикусной кислоты, Imda<sup>2-</sup> — анион имидазола,Tmp<sup>3-</sup> — анион триметафосфорной кислоты.

ТАБЛИЦА 9

Значения константы скорости реакций образования  
и диссоциации комплексных соединений двухвалентной меди \*

Реакции	$k_{\text{дисс}}$ сек $^{-1}$	$k_{\text{обр.}}$ М $^{-1}$ сек $^{-1}$	Условия	Метод	Ссылки на литературу
$[\text{Cu}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}}_6)]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$3 \cdot 10^8$	—	25°	ЯМР	134,146,1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3$	$7 \cdot 10^6$	—	25°	ЯМР	148
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{en}$	—	$2,4 \cdot 10^7$	27°	ЯМР	149
$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{SO}_4)]$	$5 \cdot 10^7$	$10^8$	25°	УЗ	150,1
$\text{Cu}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$	$4,3 \cdot 10^8$	—	25°	ЯМР	146
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$6,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^7$	27°	ЯМР	115
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$5,7 \cdot 10^8$	—	27°	ЯМР	115
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6,6 \cdot 10^4$	—	25°	ЯМР	152
$\text{Cu}^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$	115	—	25°	СМ	70
$[\text{Cu}(\text{en})]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	433	—	0,15 M $\text{HNO}_3$ 25°	СМ	70
$\text{Cu}^{2+} + \text{Edta}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Edta})]^{2+}$	370	$1,3 \cdot 10^9$	0°, $\mu = 0,1$	ЭХ	154,155
$\text{Cu}^{2+} + \text{dye} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{dye})]^{2+}$	—	$1 \cdot 10^6$	0,1 M $\text{KNO}_3$ 15°	ТС	146
$[\text{Cu}(\text{sarc})]^{2+} + \text{sarc}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{sarc})_2]$	—	$6 \cdot 10^5$	27°	ЯМР	115
$[\text{Cu}(\text{dmg})]^{2+} + \text{dmg}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{dmg})_2]$	—	$1,3 \cdot 10^4$	27°	ЯМР	115
$[\text{Cu}(\text{gly})]^{2+} + \text{gly}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{gly})_2]$	—	$8,2 \cdot 10^6$	27°	ЯМР	115
$\text{Cu}^{2+} + \text{bn} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{bn})]^{2+}$	4,56	—	25°	СМ	70
$[\text{Cu}(\text{bn})]^{2+} + \text{bn} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{bn})_2]^{2+}$	15,1	—	25°	СМ	70
$\text{Cu}^{2+} + \text{C-tetraM} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{C-tetraM})]^{2+}$	0,42	—	0,15 M $\text{HNO}_3$ 25°	СМ	70
$[\text{Cu}(\text{C-tetraM})]^{2+} + \text{C-tetraM} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{C-tetraM})_2]^{2+}$	0,80	—	0,15 M $\text{HNO}_3$ 25°	СМ	70
$\text{Cu}^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$	—	$2 \cdot 10^7$	0,15 M $\text{HNO}_3$ 25°	СМ	137

\* en — этилендиамин; Edta — этилендиаминтетрацетат, dye — пирдин-2-азо-*p*-диметиланилин, bn — бутан-2,3-диамин, gly — глицин, sarc — N-метилглицин, dmg — N, N-диметилглицин, C-tetraM — тетра-*p*-метилбутан-2,3-диамин, ЯМР — метод ядерного магнитного резонанса, УЗ — ультразвуковой метод, СМ — «стоп-метод», ЭХ — электрохимический метод, ТС — релаксационный метод температурного скачка.

Как видно из табл. 8, скорость образования комплексов со щелочными металлами во всех случаях монотонно увеличивается от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , причем константа скорости этих процессов, очень большая по своему значению, линейно зависит от величин радиусов реагирующих ионов<sup>14</sup>. Это указывает на то, что скорость комплексообразования с участием ионов щелочных металлов в основном зависит от чисто электростатического взаимодействия реагирующих ионов и определяется диффузией, причем скорость отщепления воды не является лимитирующей.

Из элементов побочной группы сравнительно хорошо изучены лишь реакции с участием соединений двухвалентной меди (табл. 9).

Из табл. 9 видно, что константы скорости реакций образования однокоординированных комплексных соединений двухвалентной меди для различных лигандов изменяются в довольно узком интервале значений

ТАБЛИЦА 10

Значение константы скорости реакции образования и диссоциации комплексных соединений элементов второй группы

Реакция	$k_{\text{дисс.}}, \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{обр.}}, M^{-1} \text{сек}^{-1}$	Условия	Метод	Ссылки на литературу
$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$10^2$	—		УЗ	14
$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4] \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{SO}_4)] + \text{H}_2\text{O}^{**}$	$1,3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^2$	$12^\circ$ от 0,01 до 0,2 M BeSO <sub>4</sub>	TC PC	78, 155 156
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$10^5$	—		УЗ	14
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4] \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{SO}_4)] + \text{H}_2\text{O}^{**}$	$8 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$		TC	78
$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{SO}_4)]$	$5,52 \cdot 10^5$	$8,76 \cdot 10^7$	$12^\circ$ от 0,003 до 0,2 M MgSO <sub>4</sub>	TC	78
	$6,47 \cdot 10^5$	$10,3 \cdot 10^7$		УЗ	97, 101
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{S}_2\text{O}_8] \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_8)] + \text{H}_2\text{O}^{**}$	$1 \cdot 10^6$	$10^5$		TC	78
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{CrO}_4] \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{CrO}_4)] + \text{H}_2\text{O}^{**}$	$1,5 \cdot 10^6$	$10^5$		TC	78
$\text{Mg}^{2+} + \text{ADP}^{3-} \rightleftharpoons \text{MgADP}^{-}$	$2,5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^6$	$43^\circ$	TC	158
$[\text{Ca}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$10^8$	—		УЗ	14
$\text{Mg}^{2+} + \text{HT}^{3-} \rightleftharpoons \text{MgHT}^{-}$	$3,0 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^6$	pH=9	TC	159
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{CrO}_4] \rightleftharpoons [\text{Ca}(\text{CrO}_4)] + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$		TC	78
$\text{Ca}^{2+} + \text{X}_o^{2-} \rightleftharpoons \text{CaX}_o$	—	$7 \cdot 10^8$		TC	79
$\text{Mg}^{2+} + \text{X}_o^{2-} \rightleftharpoons \text{MgX}_o$	—	$1,6 \cdot 10^6$		TC	79
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$2 \cdot 10^8$	—		УЗ	14
$[\text{Ba}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$2,5 \cdot 10^8$	—		УЗ	14

\*\* Реакции превращения вненесферных комплексов во внутрисферные ( $k_{\text{обр.}}$  в  $\text{сек}^{-1}$ ).ADP<sup>3-</sup> — аденоин-5-дифосфат, HT<sup>3-</sup> — тайрон, X<sub>o</sub> — ксиленоловый оранжевый, УЗ — ультраакустический метод, ТС — релаксационный метод температурного скачка, РС — метод резкого изменения давления.

( $10^6$ — $10^8 M^{-1} \text{сек}^{-1}$ ). Такое большое абсолютное значение константы скорости реакции образования комплексных соединений двухвалентной меди, по сравнению с константами скорости реакций образования комплексных соединений других переходных элементов первого ряда обычно объясняют большими искажениями октаэдрической структуры соединений меди, возникающими благодаря эффекту Яна — Теллера<sup>6, 129, 131</sup>.

Отсутствие заметного влияния природы лигандов на константу скорости реакции образования комплексов двухвалентной меди вероятно связано с тем, что эти реакции протекают по механизму  $S_N1$  и лимитирующей стадией является реакция отщепления воды<sup>13, 14</sup>.

Данные по быстрым реакциям комплексообразования с участием соединений серебра, золота, одновалентной и трехвалентной меди в литературе отсутствуют.

## 2. Реакции с участием элементов II группы

Имеющиеся в литературе значения констант скоростей диссоциации и комплексообразования с участием элементов этой группы приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 11

Константы скорости реакций комплексообразования элементов второй группы побочной подгруппы\*

Реакция	$k_{\text{дисс.}}, \text{сек.}^{-1}$	$k_{\text{обр.}}, M^{-1} \text{сек.}^{-1}$	Условия	Метод	Ссылки на литературу
$\text{Zn}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}^+$	$\leq 5 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$	25°	ЯМР	160
$\text{ZnBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_2$	—	$5,0 \cdot 10^5$	от 0,01 до 5,0 M NaBr	ЯМР	160
$\text{ZnBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_3^-$	$\geq 7 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^5$	Те же	ЯМР	160
$\text{ZnBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	Те же	ЯМР	160
$\text{Zn}^{2+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{ZnI}^+$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	25° от 0,01 до 5,0 M KI	ЯМР	160
$\text{ZnI}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{ZnI}_2$	—	$5 \cdot 10^5$	Те же	ЯМР	160
$\text{ZnI}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{ZnI}_3^-$	$\leq 5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	Те же	ЯМР	160
$\text{ZnI}_3^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{ZnI}_4^{2-}$	$3 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$	Те же	ЯМР	160
$\text{ZnF}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZnF}_2$		$\tau \geq 10^{-4} \text{сек}$		ЯМР	160
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4$	$> 10^8$	$3 \cdot 10^6$ $10^7$	25°	ЯМР TC	146 78
$\text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{ZnCH}_3\text{COO}^-$	$3 \cdot 10^7$	—	25°	ЯМР	146
$\text{Zn}^{2+} + \text{dye} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{dye})]^{2+}$	—	$4 \cdot 10^6$	15° 0,1 M KNO <sub>3</sub>	TC	146
$\text{Zn}^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{terpy})]^{2+}$	1,1	$1,3 \cdot 10^6$	25°	СМ	137
$\text{CdCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_4^{2-}$	$7,6 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$	25°	УЗ	106
$\text{Cd}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}^+$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	25° от 0,01 до 5,0 M NaBr	ЯМР	160
$\text{CdBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_2$	$1,4 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^8$	Те же	ЯМР	160
$\text{CdBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_3^-$	$7 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^7$	Те же	ЯМР	160
$\text{CdBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}$	$6,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$	Те же	ЯМР	160
$\text{Cd}^{2+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}^+$	$\approx 2 \cdot 10^7$	$\approx 5 \cdot 10^8$	25° от 0,01 до 5,0 M KI	ЯМР	160
$\text{CdI}_3^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	$\approx 2 \cdot 10^7$	$\approx 5 \cdot 10^8$	Те же	ЯМР	160
$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4$	$10^8$	$10^7$	0,1 M KNO <sub>3</sub>	TC	78
$[\text{Cd}(\text{CN})]^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_2]$	—	$5 \cdot 10^8$	$\mu = 0,1$	ЭХ	161
$[\text{Cd}(\text{CN})_2] + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]$	$2,7 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{11}$	Те же	ЭХ	162
$[\text{Cd}(\text{CN})_3^-] + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]$	$2 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^7$	3 M NaClO <sub>4</sub>	ЭХ	163
$\text{Cd}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$	—	$3 \cdot 10^8$	ЯМР	137	
$\text{Cd}^{2+} + \text{dye} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{dye})]^{2+}$	—	$10^7$	15° 0,1 M KNO <sub>3</sub>	TC	146
$\text{Cd}^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{terpy})]^{2+}$	25	$3,2 \cdot 10^6$	25°	СМ	137
$\text{HgCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	$2,5 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^9$	ЯМР	160	
$\text{HgBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{HgBr}_3]^-$	$2,5 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^8$	25° от 0,01 до 5,0 M NaBr	ЯМР	160
$[\text{HgBr}_3]^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{HgBr}_4]^{2-}$	—	$5 \cdot 10^9$	Те же	ЕС	164

\* dye — пиридин-2-азо-*p*-диметиланилин, terpy — 2,2',2"-трипиридин; ЯМР — метод ядерного магнитного резонанса, ТС — метод резкого изменения температуры, ЕС — метод резкого изменения напряженности электрического поля, ЭХ — электрохимические методы, УЗ — ультраакустические методы, СМ — спектр-метод.

Скорость всех этих реакций, за исключением реакций с участием бериллия, определяется чисто электростатическим взаимодействием, а имитирующей является стадия отщепления воды.

Интересно отметить, что при переходе от  $Mg^{2+}$  к  $Ca^{2+}$  резко увеличивается скорость реакций комплексообразования.

Этот факт еще не получил удовлетворительного объяснения<sup>14</sup>.

Относительно малая константа скорости реакции с участием ионов  $Be^{2+}$  объясняется быстрыми реакциями гидролиза, в результате которых образуются частицы с малой реакционной способностью<sup>14, 151</sup>. Этими процессами можно объяснить наличие в релаксационном спектре  $BeSO_4$  по крайней мере шести времен релаксации<sup>151</sup>.

В побочной группе второй группы расположены элементы, ионы которых имеют конфигурацию  $d^{10}$ . В отличие от ионов щелочноземельных элементов ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  имеют внешнюю  $d$ -оболочку, что может отразиться на их кинетических свойствах.

Сравнительно большая скорость реакций с участием ионов этих элементов (табл. 11), величины констант скорости которых приблизительно равны по своим значениям константам скорости реакций с участием элементов основной подгруппы, говорит о том, что механизм реакций комплексообразования элементов этих групп одинаковый, а скорость процесса определяется чисто электростатическим взаимодействием и ограничивается диффузией.

### 3. Реакции с участием элементов III, IV, V, VI групп и марганца

По предварительным данным<sup>14</sup>, комплексообразование с участием ионов  $V^{2+}$  протекает аномально медленно, а ион  $Cr^{2+}$  реагирует приблизительно с такой же скоростью, как и ион  $Cu^{2+}$ . Эти данные согласуются с представлениями теории поля лигандов.

ТАБЛИЦА 12

Значения констант скоростей реакции  $M^{3+} + L^n \rightleftharpoons ML^{(3-n)}$   
где  $M^{3+}$  — ион лантанида,  $L^n$  — мурексид или ксиленоловый оранжевый.

L	$M^{3+}$	$La^{3+}$	$Ce^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$	$Gd^{3+}$
* M <sub>12</sub>	$k_{\text{дисс.}} \cdot 10^3$ сек <sup>-1</sup>	32	21	24	8,5	6,5	5,5	4,3
* M <sub>12</sub>	$k_{\text{обр.}} \cdot 10^7$ $M^{-1}$ сек <sup>-1</sup>	8,6	9,5	8,6	9,3	9,6	8,2	5,2
X <sub>0</sub>	$k_{\text{дисс.}} \text{ сек}^{-1}$	152	236	159	116	106	—	95
	$M^{3+}$	$Tb^{3+}$	$Dy^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Er^{3+}$	$Tm^{3+}$	$Yb^{3+}$	$Lu^{3+}$
* M <sub>12</sub>	$k_{\text{дисс.}} \cdot 10^3$ сек <sup>-1</sup>	3,3	2,8	3,3	3,4	5,0	4,3	4,5
M <sub>12</sub>	$k_{\text{обр.}} \cdot 10^7$ $M^{-1}$ сек <sup>-1</sup>	3,0	1,7	1,4	1,0	1,1	1,1	1,3

\* M<sub>12</sub> — мурексид;  $\mu = 0,1$ ,  $T = 12^\circ$ , pH 4,0; X<sub>0</sub> — ксиленоловый оранжевый,  $T = 25^\circ$ , pH 4,90.

Комплексообразование с участием соединений двухвалентного марганца протекает очень быстро. Имеются количественные данные по кинетике обмена воды во внутренней сфере<sup>111, 148</sup>, образования сульфатных комплексов<sup>101</sup>, комплексов с трипиридилом<sup>137</sup> и β-аланином<sup>139</sup>. В большинстве случаев константа скорости реакции комплексообразования двухвалентного марганца больше, чем  $10^6 M^{-1} \text{сек}^{-1}$ .

Быстрые реакции комплексообразования с участием ионов элементов этих групп со степенью окисления больше чем 3 не изучались. Имеются лишь данные по скорости образования сульфатных комплексов алюминия<sup>157</sup> и ванадила<sup>97</sup>; димеров  $\text{W}^{\text{VI}} \text{Mo}^{\text{VI}}\text{W}^{\text{VI}}$ <sup>165</sup>.

Данных по реакциям с участием ионов редкоземельных элементов также мало. Эйген<sup>14</sup> предполагает, что константа скорости комплексообразования с участием ионов этих элементов должна иметь величину порядка  $10^7 M^{-1} \text{сек}^{-1}$ . Это предположение подтверждается данными по реакциям обмена  $\text{Edta}$  с некоторыми ионами редкоземельных элементов<sup>166</sup>. Для лантана эта константа равна  $10^5 M^{-1} \text{сек}^{-1}$  и уменьшается в ряду La, Nd, Dy, Yb в соотношении 7700 : 1200 : 19 : 1.

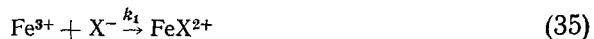
В последнее время методом резкого изменения температуры<sup>167</sup> определены константы скорости образования и диссоциации комплексов лантаноидов с мурексидом, а «стоп-методом» определены константы скорости диссоциации комплексов, образованных ксиленоловым оранжевым с редкоземельными элементами цериевой подгруппы<sup>168</sup> (табл. 12). Возможно, что в водных растворах соединений редкоземельных элементов существует равновесие между гидратными формами, содержащими различное количество воды во внутренней сфере, и эти формы обладают различной реакционной способностью<sup>167</sup>.

#### 4. Реакции с участием элементов группы железа

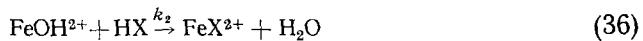
Данные о быстрых реакциях комплексообразования с участием элементов этой группы самые многочисленные (табл. 13).

В большинстве случаев скорость комплексообразования с участием элементов группы железа лимитируется скоростью отщепления воды из внутренней сферы и поэтому не зависит от природы лиганда.

Для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  существуют две группы реакций. К первой группе относятся реакции, в которых лиганд непосредственно реагирует с ионами железа по схеме:



Ко второй группе относятся реакции, протекающие по схеме:



Как видно из уравнения (35), в этом случае  $k$  не зависит от концентрации ионов водорода, а на константу скорости реакции (36) существенно влияет концентрация ионов водорода. Как правило,  $k_2 \gg k_1$ .

Во многих случаях реакции диссоциации комплексных соединений трехвалентного железа катализируются ионами  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>72</sup>.

Ион  $\text{Ni}^{2+}$ , имеющий электронную конфигурацию  $d^8$  и образующий высокосимметричные комплексные соединения, реагируют значительно медленнее, чем остальные переходные элементы первого ряда.

Данные по быстрым реакциям комплексообразования с участием соединений элементов платиновой группы в литературе отсутствуют.

Значения констант скорости быстрых реакций комплексообразования элементов группы железа

ТАБЛИЦА 13

Реакции	$k_{\text{дисс.}} \text{ сек}^{-1}$	$k_{\text{обр.}} \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	Условия	Метод	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
$[\text{Fe}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^4$	—		ЯМР	148
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4$	$10^6$	$6 \cdot 10^6$		ТС	78
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} **$	$k_1=1,11$ $k_2=3,4$	$1,9 \cdot 10^2$	$25^\circ; \mu=3,0$	ЯМР	148
	$k_1=9,4$ $k_2=18$		$25^\circ; \mu=1,0$ Fe <sup>3+</sup> -катализатор	СМ	65,72
$\text{Fe}^{3+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{FeCNS}^{2+}$	—	$1,7 \cdot 10^4$ $k_1=127$ $k_2=20$ 132	$20^\circ; \mu=0,01$ $25^\circ$	СМ	71,169 170
$\text{Fe}^{3+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{FeBr}^{2+}$	—	20		ТС	171
$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$	—	$5,0 \cdot 10^3$		СМ	172,173
$\text{Fe}^{3+} + \text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{FeN}_3^{2+}$	—	$1,6 \cdot 10^5$		СМ	172
$\text{Fe}^{3+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{FeCNS}^{2+} **$	$k_1=0,28$ $k_2=0,016$	—	$80\% \text{ CH}_3\text{OH}$ $20\% \text{ H}_2\text{O}$ $-45^\circ$	СМ	175
$\text{FeOH}^{2+} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	—	$1,1 \cdot 10^4$ 18	$25^\circ$	СМ	158
$\text{FeOH}^{2+} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{FeBr}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	—	$2,7 \cdot 10^4$		СМ	172,173
$\text{FeOH}^{2+} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	—	$3,4 \cdot 10^3$		СМ	172,174
$\text{FeOH}^{2+} + \text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{FeN}_3^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	—	$6,8 \cdot 10^3$		СМ	172
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$	$6,3 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^3$	$25^\circ; \mu=0,5$	ПС	176,177
$\text{FeOH}^{2+} + \text{HCNS} \rightleftharpoons \text{FeCNS}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	20,2	$1,0 \cdot 10^4$		СМ	170,172
$\text{FeOH}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	—	$3 \cdot 10^5$		ПС	176
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH Cl})]^+$	—	$1,1 \cdot 10^4$	$25^\circ; \mu=1,0$	СМ	65
$\text{FeOH}^{2+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})\text{CNS}]^+$	—	$4,2 \cdot 10^4$	$25^\circ$	ТС	171
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$	1,0	450	$24,5^\circ; \mu=0,3$	СМ	173,178
$\text{FeCl}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})\text{ClFe}]^{4+}$	—	100	Те же	СР	178
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{FeCNS}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})\text{CNSFe}]^{4+}$	—	85	Те же	РС	178
$\text{FeSO}_4^+ + \text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4\text{Fe}]^{3+}$	—	110	Те же	РС	178
$\text{Fe}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^4$	—			ПС	179
$\text{Fe}^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^4$	$25^\circ$	СМ	137
$[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$10^7$	$5^\circ$	СМ	137
$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4$	$> 10^7$	$10^8$ $2 \cdot 10^5$		ТС	78
$[\text{Co}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$3,1 \cdot 10^5$	—		ЯМР	148,115
$[\text{Co}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}})_6]^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0,05	2	$25^\circ; \mu=3,0$	СМ	180,181
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	—	$2 \cdot 10^2$	$25^\circ; \mu=3,0$	СМ	181
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{NH}_3$	$4,7 \cdot 10^4$	—	$25^\circ$	ЯМР	115
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + \text{en}$	$4,8 \cdot 10^3$	—	$25^\circ$	ЯМР	115
$\text{Co}^{2+} + \text{dye} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{dye})]^{2+}$	—	$4,0 \cdot 10^4$	$15^\circ; \mu=0,1$	ТС	146

ТАБЛИЦА 13 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{Co}^{2+} + \text{HT}^{\text{3-}} \rightleftharpoons \text{CoHT}^-$	$4,2 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^6$		TC	159
$\text{Co}^{2+} + \text{gly} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{gly})]^+$	10	$4,6 \cdot 10^5$	$25^\circ, \mu=0,40,$ pH от 9,0 до 9,5	TC	75
$[\text{Co}(\text{gly})]^+ + \text{gly}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{gly})_2]$	360	$4,6 \cdot 10^5$	Те же	TC	75
$[\text{Co}(\text{gly})_2] + \text{gly}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{gly})_3]^-$	$3,8 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^5$	Ге же	TC	75
$\text{Co}^{2+} + \text{dgly} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{dgly})]^+$	$4,2 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^5$	$25^\circ, \mu=0,45,$ pH от 7,7 до 8,2	TC	75
$[\text{Co}(\text{dgly})]^+ + \text{dgly}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{dgly})_2]$	$4,8 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^5$	Те же	TC	75
$\text{Co}^{2+} + \text{imid} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{imid})]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$25^\circ, \mu=0,15,$ pH от 7,1 до 7,5	TC	75
$[\text{Co}(\text{imid})]^{2+} + \text{imid} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{imid})_2]^{2+}$	$9,0 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	Те же	TC	75
$\text{Co}^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{terpy})]^{2+}$	$10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^4$	$25^\circ$	CM	137
$\text{Co}^{2+} + \alpha\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\alpha\text{-alan})]^+$	32	$6,0 \cdot 10^5$	$20^\circ, \mu=0,1,$ pH=9,0	TC	139
$[\text{Co}(\alpha\text{-alan})]^+ + \alpha\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\alpha\text{-alan})_2]$	280	$8,0 \cdot 10^5$	Те же	TC	139
$[\text{Co}(\alpha\text{-alan})_2] + \alpha\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\alpha\text{-alan})_3]^-$	$1,6 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^4$	Те же	TC	139
$\text{Co}^{2+} + \beta\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\beta\text{-alan})]^+$	7,5	$7,5 \cdot 10^4$	$20^\circ, \mu=0,1,$ pH=8,5	TC	139
$[\text{Co}(\beta\text{-alan})]^+ + \beta\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\beta\text{-alan})_2]$	86	$8,6 \cdot 10^4$	Те же	TC	139
$[\text{Ni}(\text{H}_2\overset{*}{\text{O}}_6)]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+} +$ + $\text{H}_2\overset{*}{\text{O}}$	$3,2 \cdot 10^4$	—		ЯМР	148
$\text{Ni}^{2+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CNS})]^+$	$4,4 \cdot 10^3$	—		ЯМР	115
$[\text{Ni}(\text{CNS})]^+ + \text{CNS}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CNS})_2]$	$10^2$	$3,5 \cdot 10^2$	$25^\circ, \mu=0,5$	CM, ЯМР	152
		$1,8 \cdot 10^2$	Те же	ЭХ	182,183
		$3,8 \cdot 10^3$		ЭХ	182,183
		$6,3 \cdot 10^4$		ЭХ	182,183
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CNS})_4]^{2-} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CNS})_4]^{2+} + \text{CNS}^-$	$6,9 \cdot 10^5$	—	$25^\circ, \mu=8,4$	ЯМР	184
$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$	6,0	—	$25^\circ$	ЯМР CM	184 185
	0,011	—	$-25^\circ$	HT, CM	185
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6,6 \cdot 10^4$	—	$25^\circ$	ЯМР	152
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+} +$ + $\text{NH}_3$	$5,6 \cdot 10^4$	—	$25^\circ$	ЯМР	186
	$4,5 \cdot 10^4$	$\tau=0,025$ сек.	$-50^\circ$	ЯМР CM	115 187
$\text{Ni}^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$	0,15	$9 \cdot 10^6$	$25^\circ$	CM	141,142, 143
$[\text{Ni}(\text{en})]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	5,2	$1,6 \cdot 10^6$	$25^\circ$	CM	141,142, 143
$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	87	$6 \cdot 10^6$	$25^\circ$	CM	141,142, 143
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{SO}_4)]$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$ $1,0 \cdot 10^5$		ЯМР	146,148
$\text{Ni}^{2+} + \text{bn} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{bn})]^{2+}$	0,020		$25^\circ$	CM	142,141
$[\text{Ni}(\text{bn})]^{2+} + \text{bn} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{bn})_2]^{2+}$	0,26	—	$25^\circ$	CM	141,142
$[\text{Ni}(\text{bn})_2]^{2+} + \text{bn} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{bn})_3]^{2+}$	8,25	—	$25^\circ$	CM	141,142
$\text{Ni}^{2+} + \text{py} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{py})]^{2+}$	39	$8,1 \cdot 10^5$	$25^\circ, \mu=0,1$	ЭХ	183
$\text{Ni}(\text{py})]^{2+} \text{py} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{py})_2]^{2+}$	—	$4,4 \cdot 10^8$	$25^\circ, \mu=1,0$	CM ЭХ	144 183
$\text{Ni}^{2+} + \text{C}_2\text{H}_4\text{NH} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]^{2+}$	5,0	—		CM	185
$\text{Ni}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{2+}$	3,6			CM	185
$\text{Ni}^{2+} + \text{gly} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{gly})]^+$	0,024	$1,5 \cdot 10^4$	$25^\circ, \mu=0,15,$ pH от 9,0 до 9,8	TC	75
$[\text{Ni}(\text{gly})]^+ + \text{gly}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{gly})_2]$	0,95	$6,0 \cdot 10^4$	Те же	TC	75
$[\text{Ni}(\text{gly})_2] + \text{gly}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{gly})_3]^-$	10,4	$4,2 \cdot 10^4$	Те же	TC	75

ТАБЛИЦА 13 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{Ni}^{2+} + \text{dgly}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{dgly})]^+$	2,6	$2,4 \cdot 10^4$	$25^\circ, \mu=0,15,$ рН от 7,7 до 8,2	TC	75
$[\text{Ni}(\text{dgly})]^+ + \text{dgly}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{dgly})_2]$	2,0	$4,0 \cdot 10^3$	Те же	TC	75
$[\text{Ni}(\text{dgly})_2] + \text{dgly}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{dgly})_3]^-$	32	$3,3 \cdot 10^3$	Те же	TC	75
$\text{Ni}^{2+} \text{imid} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{imid})]^{2+}$	2,7	$5,0 \cdot 10^3$	$25^\circ, \mu=0,15,$ рН = 7,1	TC	75
$[\text{Ni}(\text{imid})]^{2+} + \text{imid} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{imid})_2]^{2+}$	8,9	$4,3 \cdot 10^3$	Те же	TC	75
$[\text{Ni}(\text{imid})_2]^{2+} + \text{imid} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{imid})_3]^{2+}$	17	$2,4 \cdot 10^3$	Те же	TC	75
$\text{Ni}^{2+} + \text{dye} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{dye})]^{2+}$	—	$4 \cdot 10^3$		TC	146
$\text{Ni}^{2+} + \text{HT}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiHT}^-$	$2,8 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^5$	$15^\circ$	TC	159
$\text{Ni}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiC}_2\text{O}_4$	3,6	$7,5 \cdot 10^4$	$25^\circ, \mu=0,1$	CM	186
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{NiC}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$ *	$1,5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	Те же	CM	186
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+} + \text{Mal}^{2-} \rightleftharpoons [(\text{H}_2\text{O})_4\text{NiMal}]$	42	$4,2 \cdot 10^5$	$25^\circ, \mu=0,0$	PC	188
$\text{Ni}^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^3$	25	CM	137
$[\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+} + \text{terpy} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^5$	25	CM	137
$\text{Ni}^{2+} + \alpha\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\alpha\text{-alan})]^+$	0,022	$2 \cdot 10^4$	$20^\circ, \mu=0,1$	TC	139
$[\text{Ni}(\alpha\text{-alan})]^+ + \alpha\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\alpha\text{-alan})_2]$	0,80	$4 \cdot 10^4$	Те же	TC	139
$\text{Ni}^{2+} + \beta\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\beta\text{-alan})]^+$	0,23	$1,0 \cdot 10^4$	Те же	TC	139
$[\text{Ni}(\beta\text{-alan})]^+ + \beta\text{-alan}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\beta\text{-alan})_2]$	27	$6,9 \cdot 10^3$	Те же	TC	139

\* Размерность  $M^{-1}\text{сек}^{-1}$ . Обозначения: еп — этилендиамин, фуе — пиридин-2-азо-*p*-диметиламилил; НТ<sup>3-</sup> — тайрон, глы — глицин, dgly — глицингликоль, imid — имидазол, ру — пиридин, вп — 2,3-диминобутан, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH — этиленамин, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — гидразин,  $\alpha$ -alan —  $\alpha$ -аланин,  $\beta$ -alan —  $\beta$ -аланин, terpy — 2,2'2"-трипиридил, Mal — малонат.

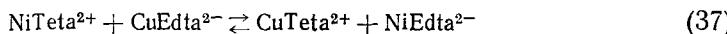
\*\*  $k = k_1 + k_2/\text{[H}^+\text{]}$ .

Методы: ПС — постоянной струи, СМ — резкой остановки струи, ТС — резкого изменения температуры, РС — резкого изменения давления, НТ — метод низких температур, ЯМР — метод ядерного магнитного резонанса, ЭХ — электрохимические методы.

## V. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО S<sub>E</sub>-МЕХАНИЗМУ

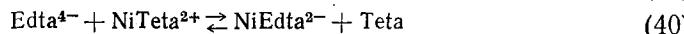
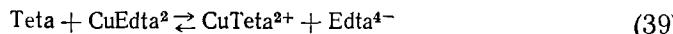
Изученные до настоящего времени реакции замещения центрально-го иона в комплексных соединениях главным образом относятся к медленным или умеренно быстрым <sup>189-191</sup> реакциям с участием полидентатных лигандов.

Из изученных реакций наибольший интерес представляет реакция, протекающая по схеме



где Teta — триэтилентетрамин, Edta — этилендиаминтетраусканская кислота.

Как было показано <sup>192</sup>, эта реакция — первая из изученных не окислительно-восстановительных реакций — протекает по цепному механизму, схему которого можно представить следующими реакциями:



Интересно отметить, что эта реакция катализируется небольшими количествами ( $10^{-6}$  моль/л) некоторых лигандов (Teta, Edta) и ингибируется ионами меди и никеля при концентрациях  $10^{-6}$  моль/л, что может быть использовано для количественного определения этих веществ.

Приведенные факты заслуживают внимания, так как многие реакции комплексообразования, протекающие по  $S_E$ -механизму, вероятно, являются цепными, как показал Маргерум для некоторых аналогичных реакций (37) процессов<sup>193,194</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

- Современная химия координационных соединений. Под ред. Д. Льюиса и Р. Уилькинса, ИЛ, М., 1963, стр. 80.
- H. Hartridge, F. J. W. Roughton, Proc. Roy. Soc., **104**, 376 (1923).
- M. Eigen, G. Kurtze, K. Tam, Ztschr. Elektrochem., **57**, 103 (1953).
- Disc. Faraday Soc., **17**, 114—234 (1954).
- Ztschr. Elektrochem., **64**, 1—204 (1960).
- Е. Колдин, Быстрые реакции в растворах, «МИР», М., 1966.
- Technique of organic chemistry, v. VIII, part 2, N. Y., 1961.
- J. Koskikallio, Suomen Kem., **34**, A7—a—11 (1961).
- P. Y. Menon, J. Scient. a. Ind. Res., **22**, 503 (1963).
- V. Ettel, Chem. Listy, **59**, 959 (1965).
- Mechanisms of inorganic reactions. Adv. in chem. series 49, Washington, 1965, cmp. 55.
- R. J. Pearson, J. Phys. Chem., **63**, 321 (1959).
- M. Eigen, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 753, (1963).
- M. Eigen, Pure Appl. Chem., **6**, 97 (1963).
- Annual review of phys. Chemistry, v. 214, Ed. H. Eyring, Palo Alto, 1963.
- Modern Chemistry for the Engineer and Scientist, Ed. R. Robertson, N. Y., 1957.
- С. А. Шукарев, Современные физико-химические методы химического анализа, Ленинград, ОНТИ, химтеорет., 1935.
- Ю. Б. Клетник, ЖФХ, **37**, 1193 (1963).
- Q. H. Gibson, A. R. Fanelli, E. Antonini, Ztschr. Elektrochem., **64**, 4 (1960).
- H. Eyring, E. M. Eyring, Modern Chem. Kinetics, N. Y., 1963.
- Л. А. Николаев, С. И. Панок, ЖФХ, **29**, 1113 (1955).
- Н. Н. Солодушкин, Е. А. Шилов, Там же, **19**, 405, 1945.
- Н. Н. Солодушкин, Е. А. Шилов, Acta Phys. Chem. URSS, **20**, 665 (1945).
- R. H. Prince, Trans. Faraday Soc., **54**, 838 (1958).
- G. Bunsau, L. Maeyer, P. Matthies, Electrochem., **64**, 14 (1960).
- Q. H. Gibson, Disc. Faraday Soc., **17**, 137 (1954).
- B. Chance, J. Frankl. Inst., **229**, 737 (1940).
- B. Chance, Rev. Sci. Instr., **13**, 138 (1942).
- K. G. Stern, D. De Bois, J. Biol. Chem., **116**, 575 (1936).
- F. G. W. Roughton, G. A. Millikan, Proc. Roy. Soc., Ser. A **155**, 269 (1936).
- K. Dalziel, Biochem. J., **55**, 79 (1953).
- G. V. Bünau, M. Eigen, Ztschr. phys. Chem. (BDR), **7**, 108 (1956).
- G. V. Bünau, M. Eigen, Ztschr. phys. Chem. (F), **32**, 27 (1962).
- H. Theorell, B. Chance, Acta Chem. Scand., **5**, 1127 (1951).
- A. Lifshitz, B. Perlmutter-Hayman, J. Phys. Chem., **64**, 1663 (1960).
- C. W. Roberts, D. H. Haigh, W. G. Lloyd, J. Phys. Chem., **64**, 1887 (1960).
- A. Lifshitz, B. Perlmutter-Hayman, Bull. Res. Council Israel, **8A**, 166 (1959).
- A. Lifshitz, B. Perlmutter-Hayman, J. Phys. Chem., **65**, 2098 (1961).
- A. Lifshitz, B. Perlmutter-Hayman, Bull. Res. Council Israel, **A8**, 75 (1959).
- R. Pearson, B. R. W. Pinsent, F. J. W. Roughton, Discus. Faraday Soc., **17**, 141 (1954).
- B. Perlmutter-Hayman, M. A. Wolff, Rev. Sci. Instrum., **35**, 1002 (1964).
- R. G. Pearson, R. E. Meeker, F. Bassolo, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2673 (1956).
- J. A. Sirs, Trans. Faraday Soc., **54**, 207 (1958).
- J. Mercer, G. Schwarzenbach, Helv. Chem. Acta, **40**, 807 (1957).
- M. Saal, Rec. Trav. Chim., **47**, 73, 264, 385 (1928).
- S. Eiichi, H. S. Beelski, K. Bennon, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4467 (1961).
- M. m. r. and E. s. r. spectroscopy, Ed. Varion, Pergamon Press, 1960, cmp. 210.
- B. Chance, J. Franklin Inst., **229**, 455, 613, 737 (1940).
- B. Chance, Rev. Sci. Instr., **22**, 619 (1951).
- D. M. Gordon, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., **80**, 273 (1958).
- C. S. Garner, J. Bjerrum, Acta Chem. Scand., **15**, 2055 (1958).
- E. Eichler, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4145 (1958).
- B. W. Pincet, Discus. Faraday Soc., **17**, 140 (1954).

54. J. Bjerrum, R. Poulsen, *Nature*, **169**, 463 (1952).
55. W. R. Ruby, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 460 (1955).
56. F. J. W. Roughton, *Proc. Roy. Soc.*, **104**, 376 (1923).
57. P. G. Scherer, R. M. Brownell, J. E. Luvall, *J. Phys. Chem.*, **62**, 820 (1958).
58. H. Gutfreund, *Nature*, **192**, 820 (1961).
59. R. Tompson, G. Gordon, *J. Sci. Instr.*, **41**, 480 (1964).
60. R. H. Prince, *Ztschr. Electrochem.*, **64**, 13 (1960).
61. H. Gerischer, W. Heim, *Ztschr. Phys. Chem. (BRD)*, **46**, 345 (1965).
62. Р. И. Де Са, Г. Х. Гибсон, *Приборы для науч. исслед.*, **1965**, № 7, 85.
63. G. H. Gerb, B. D. Marcus, D. Dropkin, *Rev. Sci. Instr.*, **35**, 80 (1964).
64. J. F. Below, B. E. Connick, C. P. Coppel, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2961 (1958).
65. B. E. Connick, C. P. Coppel, *Там же*, **81**, 6389 (1959).
66. C. R. Allen, A. J. Brook, E. F. Caldin, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 788 (1960).
67. C. R. Allen, A. J. Brook, E. F. Caldin, *Chem. Soc.*, **1961**, 2171.
68. *Technique of organic chemistry*, Ed. S. L. Friess, E. S. Lewis, A. Weissberger, N. Y.—London, 1963, т. VIII, part 1, стр. 107.
69. А. С. Дубовыkh, *Фотографическая регистрация быстропротекающих процессов*, «Наука», М., 1964, стр. 368.
70. R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4475.
71. G. Schwarzenbach, J. Meier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 302 (1958).
72. R. G. Campion, T. J. Conocchioli, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4591 (1964).
73. P. Motthies, H. Wendt, *Ztschr. phys. Chem. (F)*, **30**, 137 (1961).
74. P. A. Tregloan, G. S. Lawrence, *J. Sci. Instr.*, **42**, 869 (1965).
75. G. G. Hammes, J. J. Steinfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4639 (1962).
76. M. Eigen, *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 194 (1954).
77. M. Eigen, *Ztschr. Elektrochem.*, **64** (1), 115 (1960).
78. G. H. Czerlinski, M. Eigen, *Там же*, **63**, 652 (1959).
79. G. H. Czerlinski, H. Diebler, M. Eigen, *Ztschr. phys. Chem.*, **19**, 246 (1959).
80. S. Ljunggren, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 79 (1960).
81. G. G. Hammes, P. Fasello, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4644 (1962).
82. E. Manfred, K. Kappeth, *Там же*, **84**, 1355 (1962).
83. Т. Черлинский, *Приборы для науч. исслед.*, **1962**, № III, 34.
84. L. Ertl, H. Gerischer, *Ztschr. Elektrochem.*, **65**, 629 (1961).
85. P. Brum, F. P. Kilian, H. Rüppel, *Naturforsch.*, **206**, 915 (1965).
86. E. Bauer, H. Berg, *Naturwissenschaft.*, **51**, 460 (1964).
87. Д. Е. Эрман, Г. Г. Хеммс, *Приборы для науч. исслед.*, **1966**, № 6, 54.
88. M. Wien, J. Schiele, *Ztschr. Physik*, **32**, 545 (1931).
89. L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1934).
90. M. Eigen, J. Schach, *Ztschr. Elektrochem.*, **59**, 483 (1955).
91. M. Eigen, L. Mayer, *Naturwiss.*, **42**, 413 (1955).
92. M. Eigen, L. Mayer, *Ztschr. Elektrochem.*, **59**, 986 (1955).
93. H. Strehlow, *Там же*, **66**, 392 (1962).
94. M. Eigen, K. Kustin, H. Strehlow, *Ztschr. Phys. Chem. (F)*, **31**, 140 (1962).
95. H. Wendt, H. Strehlow, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 131 (1960).
96. S. Ljunggren, O. Lomm, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1834 (1958).
97. H. Strehlow, H. Wendt, *Inorg. Chem.*, **2**, 6 (1963).
98. J. Stuenz, E. Icager, T. Sachs, F. Novotka, *J. Chem. Phys.*, **38**, 587 (1963).
99. D. Tabuchi, *Там же*, **26**, 993 (1957).
100. L. Liebermann, *Proc. Intern. School Phys. «Enrico Fermi» (Varese)*, **27**, 363 (1962).
101. M. Suryanarayana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 360 (1962).
102. M. Eigen, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 25 (1957).
103. R. O. Davies, J. Lamb, *Quart. Rev.*, **11**, 134 (1957).
104. G. G. Hammes, L. E. Erickson, *J. Chem. Educ.*, **35**, 611 (1958).
105. J. P. Vallon, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1174 (1964).
106. J. P. Vallon, S. J. Tagpug, *Там же*, **42**, 1186 (1964).
107. Б. Б. Кудрявцев, *Применение ультраакустических методов в практике физико-химич. исслед.*, Гостехиздат, М.—Л., 1952.
108. D. L. Maeyer, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 64 (1960).
109. Д. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, ИЛ, М., 1962.
110. H. L. Richter, *J. Chem. Educ.*, **34**, 618 (1957).
111. A. Loewenstein, T. M. Soppog, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 280 (1963).
112. S. J. Weissman, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 47 (1960).
113. E. Grunnald, A. Loewenstein, B. Meluboorn, *J. Chem. Phys.*, **27**, 630 (1957).
114. A. Leewenstein, S. Meluboorn, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1061 (1957).
115. R. G. Pearson, R. D. Lanier, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 765 (1964).

116. R. G. Pearson, M. M. Anderson, *Angew. Chem.*, **77**, 361 (1965).  
 117. R. G. Pearson, J. W. Palmer, M. M. Anderson, A. L. Allred, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 110 (1960).  
 118. М. Делахей, Новые приборы и методы по электрохимии, ИЛ, М., 1947.  
 119. K. Brdicka, K. Wiens, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **12**, 39, 138 (1947).  
 120. J. Koutecky, Там же, **18**, 597 (1953).  
 121. J. Koutecky, J. Cizek, Там же, **21**, 836 (1956).  
 122. G. Porter, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 59 (1960).  
 123. S. Gordon, E. G. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. H. Thomas, *Disc. Faraday Soc.*, **38**, 193 (1964).  
 124. M. M. Kreevoy, C. A. Meod, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4596 (1962).  
 125. M. Delhaye, *Adv. Molec. Spectrosc.*, v. 3, Oxford—London—N. Y.—Paris, Pergamon Press, 1962, стр. 1286.  
 126. P. Debeye, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265 (1942).  
 127. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», М., 1964.  
 128. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, «Мир», М., 1964.  
 129. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов. Химическая связь в комплексных соединениях, «Штиинца», Кишинев, 1962.  
 130. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **38**, 164 (1961).  
 131. F. Bassiolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*, N. Y., 1958.  
 132. H. O. Хэм, *Усп. химии*, **32**, 1010 (1963).  
 133. К. Б. Яцмиирский, *Ж. экспер. и теоретич. химии*, **2**, 451 (1966).  
 134. R. G. Wilkins, *Quart. Rev.*, **16**, 316 (1962).  
 135. C. D. Hubbard, P. Moore, R. G. Wilkins, *Proc. of the 8-th ICCC (Vienna)*, Sept. 7—11, 1964, стр. 281.  
 136. D. W. Margerum, M. Eigen, Там же, стр. 289.  
 137. R. H. Holley, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **5**, 622 (1966).  
 138. R. H. Holley, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, Там же, **4**, 929 (1965).  
 139. K. Kustin, R. F. Posternack, E. Weingter, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4610 (1966).  
 140. A. K. S. Ahmed, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3700.  
 141. A. K. S. Ahmed, R. G. Wilkins, Там же, **1960**, 2901.  
 142. R. G. Wilkins, Там же, **1960**, 2901.  
 143. G. A. Melson, R. G. Wilkins, Там же, 1963, 2662.  
 144. P. Moore, R. G. Wilkins, Там же, **1964**, 3454.  
 145. M. Eigen, K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5952 (1960).  
 146. R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **3**, 520 (1964).  
 147. T. J. Swift, K. E. Connick, *J. Chem. Phys.*, **37**, 307 (1962).  
 148. K. E. Connick, Stoyer, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2075 (1961).  
 149. L. O. Morgan, J. Murphy, P. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5043 (1959).  
 150. M. Eigen, K. Tamm, *Ztschr. Elektrochem.*, **66**, 93 (1962).  
 151. M. Eigen, K. Tamm, Там же, **66**, 107 (1962).  
 152. J. P. Hunt, H. W. Dodson, F. Klonberg, *Inorg. Chem.*, **2**, 478 (1963).  
 153. D. C. Olson, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 297 (1963).  
 154. H. Ackermann, G. Schwarzenbach, *Helv. Chem. Acta*, **35**, 485 (1952).  
 155. H. Diebler, M. Eigen, *Ztschr. phys. Chem. (F)*, **20**, 239 (1959).  
 156. H. Stenlow, M. Becker, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 457 (1959).  
 157. B. Behr, N. Wendt, Там же, **66**, 223 (1962).  
 158. M. Eigen, G. G. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5951 (1960).  
 159. K. Kustin, K. C. Watkins, *Inorg. Chem.*, **3**, 1706 (1964).  
 160. H. G. Hertz, *Ztschr. Elektrochem.*, **65**, 36 (1961).  
 161. R. Gierst, H. Hurwitz, Там же, **64**, 36 (1960).  
 162. J. Koryta, Там же, **61**, 423 (1957).  
 163. H. Rerischer, Там же, **64**, 29 (1960).  
 164. M. Eigen, E. M. Eyring, *Inorg. Chem.*, **2**, 636 (1963).  
 165. G. Schworzenboch, J. Meier, *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **8**, 302 (1958).  
 166. R. H. Betts, O. F. Dohlinger, *Radioisotopes Sci. Research Proc. Intern. Conf.*, Paris, **2**, 326 (1957).  
 167. G. Geier, *Bunsenges. f. phys. Chem.*, **69**, 625 (1965).  
 168. К. Б. Яцмиирский, Л. И. Бударин, *ДАН*, **170**, 1107 (1966).  
 169. B. Chance, J. Frankl. Inst., **229**, 737 (1940).  
 170. J. F. Below, R. E. Connick, C. P. Coppell, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2961 (1958).  
 171. F. P. Cavasino, M. Eigen, *Ric. Sci. Rend. Ser. A*, **4**, 509 (1964).  
 172. D. Scewald, N. Sutin, *Inorg. Chem.*, **2**, 643 (1963).  
 173. P. Mothies, H. Wendt, *Ztschr. physik. Chem. (F)*, **30**, 137 (1961).  
 174. D. Pabi, W. Mac, F. Smith, *Canad. J. Chem.*, **38**, 567 (1960).  
 175. H. D. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2289 (1962).

176. G. G. Davis, W. Mac, F. Smith, Canad. J. Chem., **40**, 1836 (1962).
177. H. Wendt, H. Strecklow, Ztschr. Elektrochem., **66**, 228 (1962).
178. H. Wendt, Там же, **66**, 235 (1962).
179. А. К. Бабко, Т. Е. Гельман, В сб. Работы по химии растворов и комплексных соединений, Изд. АН УССР, Киев, 1959, стр. 186.
180. T. J. Soposchioli, G. H. Nonoccolos, N. Sutin, Proc. Chem. Soc., **1964** (April), 113.
181. T. Y. Soposchioli, G. H. Nonoccolos, N. Sutin, Inorg. Chem., **5**, 1 (1966).
182. Я. И. Турьян, Т. Ф. Серова, ДАН, **125**, 595 (1959).
183. Я. И. Турьян, ДАН, **146**, 848 (1962).
184. R. Murgo, H. W. Dosen, J. P. Hunt, Inorg. Chem., **3**, 1576 (1964).
185. G. A. Melson, R. G. Wilkins, J. Chem. Soc., **1962**, 4208.
186. G. H. G. H. Nancollas, H. Sutin, Inorg. Chem., **3**, 360 (1964).
187. J. R. Sutter, J. P. Hunt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6420 (1960).
188. H. Hoffmann, J. Stuchr, J. Phys. Chem., **70**, 955 (1966).
189. K. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 600 (1960).
190. N. Topasa, H. Ogawa, M. Komacla, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 530 (1963).
191. T. G. Byclaler, D. W. Margerum, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4326 (1961).
192. D. C. Olson, D. W. Margerum, Там же, **85**, 297 (1963).
193. D. W. Margerum, J. D. Carr, Там же, **88**, 1636 (1966).
194. R. K. Steinhaus, D. W. Margerum, Там же, **88**, 441 (1966).

Институт общей и неорганической  
химии АН УССР, Киев