

УДК 541.49

СОЛЬВАТАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ*А. М. Голуб*

Рассмотрены различные взгляды на природу растворения и дано объяснение этому процессу как следствию сольватации вещества. Дан анализ методов определения сольватных чисел и сольватирующей способности растворителей. Предпринята попытка объяснения сольватации и влияния природы растворителя на реакции комплексообразования с учетом современных представлений о химической связи. Изложены основные закономерности комплексообразования и неорганического синтеза в неводных и смешанных растворах.

Библиография — 358 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	961
II. Растворяющая способность растворителей и свойства растворов электролитов	962
III. О сольватации неорганических веществ	965
IV. Квантовохимический аспект сольватации	968
V. Определение сольватных чисел	971
VI. Донорная активность растворителей	978
VII. Реакции комплексообразования в неводных и смешанных растворах	981
VIII. Влияние фоновых ионов и «ступенчатое» комплексообразование	984
IX. Неводные растворы в препаративной неорганической химии	986
X. Заключение	989

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование природы растворов и влияния растворителей на реакционную способность веществ, особенно неорганических, давно привлекает внимание химиков. Эта проблема приобрела особую актуальность в связи с проведением большинства химико-технологических процессов в растворе, а также из-за перспективности применения комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) в неводных растворах¹⁻³ в качестве оптических квантовых генераторов. Весьма любопытно, что квантовый выход

на NdCl_3 , растворенном в смеси SeOCl_2 с SnCl_4 или SbCl_5 , в 10 раз выше, чем на водных растворах соли неодима⁴.

Хорошо известно, что растворитель оказывает существенное влияние на состояние и свойства растворенного вещества; однако еще нет стройной теории, на основе которой можно было бы предсказывать пригодность того или иного растворителя для проведения соответствующих реакций или же для растворения различных веществ. Отсутствуют более или менее утвердившиеся представления о сольватационных явлениях в растворах⁵. Согласно⁶, «природа сил ионной сольватации остается невыясненной». В то же время имеется большое количество работ о строении растворов, а также об исследовании реакции комплексообразования в неводных системах⁷.

Поэтому возникает необходимость анализа накопленного материала, чтобы проследить, какова взаимосвязь между сольватацией и комплексообразованием, с одной стороны, и в какой мере использование неводных растворов способствует развитию неорганического синтеза — с другой.

II. РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Старая формула «подобное растворяется в подобном» далека от универсальности, однако ее иногда пытаются возродить и сейчас. Так, изучая зависимость растворимости веществ от свойств растворителя, Семенченко, а затем Шахпаронов⁸⁻¹¹ пришли к выводу, что существенную роль играет соотношение полярности веществ. Согласно⁸⁻¹¹, наиболее высокая растворимость должна быть в тех случаях, когда обобщенные моменты (то-есть отношение дипольных моментов к объемам молекул) растворенного вещества и растворителя близки. Гильдебранд и Скотт утверждают, что вещества с одинаковой плотностью энергии взаимодействия растворимы друг в друге¹². Согласно Пирсону, так называемые жесткие кислоты или основания растворяются в жестких растворителях (которые выступают соответственно жесткими основаниями или кислотами), а мягкие — в мягких¹³. Однако мягкие кислоты Пирсона (GaCl_3 , I_2 и т. п.) хорошо растворяются в спиртах, аминах, гидразине — жестких основаниях. Упомянутая выше формула в какой-то мере оправдывается применительно к взаимной растворимости органических соединений. Для многих твердых неэлектролитов применимо правило Лавуазье, развитое Шредером¹⁴: при прочих равных условиях растворимость твердых веществ повышается с понижением их температуры плавления. Это правило обычно выражают уравнением Шредера-Ле-Шателье

$$\lg s = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где s — растворимость, $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления, T — температура опыта, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления.

В случае электролитов растворяющую способность растворителей обычно оценивают с учетом их диэлектрической проницаемости^{15, 16}. Рассматривая растворимость солей в воде и каком-либо другом растворителе, авторы^{15, 16} установили зависимость

$$\lg \frac{s_{\text{H}_2\text{O}}}{s_{\text{Solv}}} = L \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{Solv}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + P \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{Solv}}} \right), \quad (2)$$

где L и P — неизменные величины, ϵ — диэлектрическая постоянная. При

введении ряда допущений уравнение (2) можно преобразовать в

$$\lg s_{\text{Solv}} = F + \omega \epsilon, \quad (3)$$

где F и ω — некоторые постоянные величины.

Рассматриваемая точка зрения исходит от Борна¹⁷, объяснявшего растворение и сольватацию как следствие ион-дипольного взаимодействия^{18–24}. Согласно Борну¹⁷, при переносе иона из вакуума в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ выделяется энергия сольватации, равная разности энергии поля в вакууме и в данной среде:

$$E = \frac{z^2 e^2}{2r} - \frac{z^2 e^2}{2\epsilon r} = \frac{z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (4)$$

Следовательно, растворимость солей должна понижаться с уменьшением диэлектрической проницаемости соответствующих жидкостей^{25, 26}.

Ограниченность электростатической концепции становится очевидной уже на примере пропандиол-1,2-карбоната, который имеет большую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=69$), а растворяет многие соединения значительно хуже, чем диметилформамид ($\epsilon=36,1$) или диметилсульфоксид ($\epsilon=48,9$). В нитрометане с высокой полярностью (дипольный момент $3,54 D$) растворимость галогенидов щелочных металлов мала; плохо растворяются в нем и галогениды переходных металлов²⁷. В то же время ацетонитрил, имеющий почти такой же дипольный момент ($3,2 D$) и диэлектрическую проницаемость ($38,8$), хорошо растворяет соединения различных классов и даже AgNO_3 ²⁸, который плохо растворим в воде.

Нельзя объяснить с рассматриваемой точки зрения пониженную растворимость в воде солей типа $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, BaSO_4 , состоящих из больших катионов и анионов; снижение коррозии сплавов Pb—Sb при переходе от воды к водно-диоксановым растворам²⁹; неподчинение потенциалов цинкового электрода в ацетонитрильных растворах ZnCl_2 уравнению Нернста³⁰; неравномерное изменение электропроводности хлорида алюминия с концентрацией в дибутиловом эфире³¹.

В подавляющем большинстве случаев электролиты в неводных растворах ведут себя иначе, чем в воде. Например, нитрат тория плохо проводит ток в ацетонитриле; CuCl_2 в ацетоне имеет темно-желтую окраску³²; бромид алюминия растворяется в ацетоне с выделением тепла³³, а образующиеся растворы со временем темнеют и электропроводность их возрастает.

Приведенные выше, а также многие другие данные о растворимости некоторых солей в спиртах^{34–36}, диметилформамиде^{37, 38}, ацетоне^{35, 39}, пиридине^{40–42}, двуокиси серы⁴³ и др.^{44, 45} показывают, что процесс растворения определяется не столько физическими свойствами, сколько химической природой растворителя и растворенного вещества. Именно поэтому Измайлов^{45, 46, 46} заключил, что зависимость растворимости солей от диэлектрической проницаемости, отвечающая уравнению (3), характерна лишь для ряда растворителей одной химической природы, как например, для спиртов.

Из многочисленных опытных данных можно видеть, что диэлектрическая проницаемость не является характеристикой, определяющей растворяющую способность растворителей. Так, CuH в воде нерастворим, а в пиридине (Py), для которого $\epsilon=12,3$, т. е. ниже, чем для воды, он образует красный раствор⁴⁷. Иодид меди также растворяется в этом растворителе, а при отгонке последнего кристаллизуется в виде $[\text{CuPy}_2]I$ ⁴⁸. В пиридине растворимость галогенидов многих металлов при переходе от иодидов к хлоридам понижается⁴⁴.

Гидразин ($\epsilon=51,7$) при 25°C растворяет многие соли лучше, чем вода ($\epsilon=81$) и жидкий HCN ($\epsilon=123$ при $15,6^\circ\text{C}$). В гидразине, например, HgI_2 лучше растворяется, чем HgCl_2 , а $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в нем слабо растворим⁴⁹. Трудно объяснить нерастворимость CuCN , AgCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , HgI_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и слабую растворимость AgCN , CdI_2 , CoCl_2 , HgCl_2 , HgBr_2 в жидком HCN .

Из приведенных выше данных видно, что образование раствора и его свойства зависят главным образом от химической природы соответствующего растворителя, в том числе и от стереохимических факторов⁵¹. Скорость растворения твердого вещества тем выше, чем ниже энергия активации процесса перехода поверхностных частиц в раствор, которая, наряду с температурой, зависит от прочности связи этих частиц с молекулами растворителя.

При прочих равных условиях, по-видимому, лучшей растворимостью должны обладать вещества с молекулярной решеткой, а затем ионные соединения, так как для преодоления дисперсионных сил или для разрыва ионной связи необходимо затратить меньше энергии, чем для разрушения атомной или металлической решеток. Замечено, в частности, что для соединений с ионной связью энергия активации процесса растворения < 10 ккал/г-молекулу⁵², а для молекулярных кристаллов и того меньше. Вероятно, растворению веществ с молекулярной решеткой предшествует дисперсионное взаимодействие между разнородными молекулами, что возможно и в среде так называемых индифферентных растворителей (CCl_4 , C_6H_6 и т. п.).

Первоначальной же стадией растворения ионных кристаллов, по-видимому, является ион-дипольное стяжение. Поэтому растворимость солей обычно выше в полярных растворителях, чем в неполярных. Вещества с молекулярной решеткой, как например ThOx_4 , где Ox — остаток 8-оксихинолина, растворяются, а ионные кристаллы ThF_4 — не растворяются в растворителях типа CCl_4 ⁵³. Ковалентное соединение $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, по сравнению с ионным NaNCO , лучше растворяется не только в спиртах, эфирах, кетонах, но и в циклогексане⁵⁴. Поэтому нейтральные комплексы должны лучше извлекаться несмешивающимися с водой растворителями, что и наблюдается на опыте^{55–57}. Замену одного дисперсионного взаимодействия на другое осуществить легче, чем разорвать ионную связь или полярные молекулы на ионы.

Однако ион-дипольное взаимодействие при всей его значимости в первом контактировании фаз не является решающим при общей оценке растворяющей способности растворителей. Это можно видеть при сопоставлении растворимостей сульфатов кальция и кадмия, заряды и радиусы ионов которых одинаковы, в воде, и хлоридов натрия и меди (I) — в жидком аммиаке. Хотя радиусы иона Na^+ (0,95 Å) и Cu^+ (0,95 Å) равны, растворимость их солей далеко не одинакова. В аммиаке при -35° растворяется всего 3 г NaCl на 100 г растворителя^{44, 58}, в то время, как растворимость CuCl значительно выше. В воде, спиртах, ацетоне и т. п. растворимость этих соединений имеет обратный порядок, что нельзя объяснить с учетом лишь электростатических представлений.

В этилендиаминае ($\epsilon=12,9$ при 25°) перхлорат натрия растворяется хорошо и образует с ним кристаллосольват $\text{NaClO}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ⁵⁹. В то же время эта соль хуже растворяется в жидком SO_2 ($\epsilon=12,35$ при 22°); не получен для нее и соответствующий кристаллосольват⁶⁰. Пентахлорид ниобия и тантала очень плохо растворяются в бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе⁶¹, и значительно лучше в эфирах, кетонах (ацетон), трибутилфосфате⁶², ацетонитриле⁶³. Показано например, что ацетонитрил, растворяя пентахлорид ниобия, разрушает его полимерные

молекулы и образует сольватокompлекс $[Cl_3NbNCCN_3]$ ⁶³. Тетрахлориды циркония и гафния растворяются во многих хорошо сольватирующих^{64, 65} растворителях, как например, в спиртах и ацетонитриле, с которыми дают соединения $ECl_4 \cdot 2Solv$ ⁶⁴⁻⁶⁶. По данным ИК-спектров⁶⁷, а также термодинамически⁶⁸ подтверждается образование связей $E-Solv$. В жидких углеводородах, четыреххлористом углероде ECl_4 не растворяются, так как не образуют с ними соединений^{70, 71}. Хлорид алюминия образует более прочные сольваты, а потому и лучше растворяется в ацетоне, чем в пиридине⁵⁸.

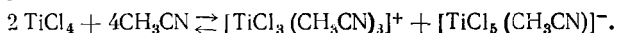
III. О СОЛЬВАТАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Из приведенных выше фактов видно, что главным условием растворения является сольватация растворяемых частиц. Растворители с высокой растворяющей способностью по отношению к неорганическим веществам можно подразделить на две группы: донорные и акцепторные. Первые хорошо сольватируют ионы или молекулы акцепторного типа, вторые — наоборот.

Сольватации ионов посвящено большое число обзоров^{46, 72-76}. Однако они почти исключительно относятся к водным системам. В этих работах, к сожалению, нет указаний о роли химической природы растворителя в формировании сольватной оболочки ионов.

Кануэй и Бокрис⁷⁴, а также Самойлов⁷⁶ на примере водных растворов солей разработали интересные представления о первичной и вторичной гидратации ионов, которые указывают на различный характер связи в сольватах. Вполне естественно, что при первичной сольватации растворенное вещество может существенно менять свои электролитные свойства. Так, иод с пиридином образует электропроводящие растворы, из которых удастся выделить соединение $Pu \cdot 2I_2$ ⁷⁷, или точнее $[IPu][I \cdot I_2]$.

Ковалентное соединение $TiCl_4$ благодаря сольватации в ацетонитриле диссоциирует⁷⁸:



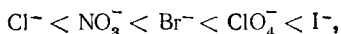
При растворении $TiCl_4$ в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) молекулы последних присоединяются к атому титана, вытесняя хлорид-ионы во внешнюю сферу. Еще легче этот процесс происходит с участием $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, образующих с ДМСО соединения $ECl_4 \cdot 9DMSO$ ⁷⁹. Так как электропроводность диметилсульфоксидных растворов ECl_4 высокая, можно полагать, что в них существуют сольватокompлексы $[E(DMSO)_8]^{4+}$ или $[E(DMSO)_6]^{4+}$. Перхлорат кобальта(II), растворяясь в тетраметилсульфоне (ТМС), образует красные электропроводные растворы, из которых можно выделить соединение $Co(ClO_4)_2 \cdot 3TMS$, по электронному спектру сходное с $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ⁸⁰.

В отличие от первичной, вторичная сольватация возникает за счет электростатического притяжения диполей или посредством водородных связей. Доминирующую же роль в процессе растворения, по-видимому, играет образование первого сольватного слоя вокруг частиц растворенного вещества, так как именно с ним связано снижение энтальпии при растворении⁸²⁻⁸⁴.

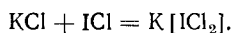
Так как сольватационные процессы в неводных растворах изучены значительно хуже, чем в воде, еще не получил однозначного решения вопрос об относительной способности катионов и анионов к сольватации. Гутман⁵¹ полагает, что «...сольватация анионов акцепторными растворителями обычно осуществляется в меньшей степени, чем сольватация катионов донорными растворителями», а согласно⁸⁵⁻⁸⁸ анионы имеют

большие энергии гидратации, чем катионы такого же размера. Последнее справедливо для фторидов калия, аммония, рубидия, цезия, растворяющихся в воде с выделением тепла. Авторы⁸⁵⁻⁸⁸ все же делают оговорку, что в апротонных растворителях, которые не образуют водородных связей с анионами, последние менее сольватированы, чем катионы. С такой точкой зрения трудно согласиться, во-первых, потому, что в среде растворителей, отличающихся высокой растворяющей способностью, наибольшее уплотнение молекул растворителя происходит вокруг катионов^{89, 90}. Во-вторых, энергия водородной связи невелика по сравнению с энергией, которая проявляется в реальных кристаллосольватах, являющихся в большинстве случаев типичными комплексами.

Сравнивая радиусы катионов и анионов, найденные по закону Стокса, с их кристаллохимическими значениями, Прю и Шеррингтон⁸⁷ пришли к выводу, что в диметилформамиде и диметилсульфоксиде катионы имеют большую сольватную оболочку, чем анионы. Эти же авторы отмечают, что в воде и метаноле анионы имеют такую же электропроводность, как и катионы с близкими кристаллохимическими радиусами. Установлено также, что и во многих других растворителях катионы значительно лучше сольватированы, чем анионы⁹¹⁻⁹⁵. В случае же слабосольватирующихся катионов наблюдается увеличение растворимости солей в ряду анионов



По-видимому, более высокая растворимость иодидов калия и некоторых других металлов по сравнению с их хлоридами в гидразине, жидком SO_2 , ацетонитриле, пиридине обусловлена лучшей сольватацией иодид-иона. Растворение KCl в монохлориде иода вряд ли можно объяснить иначе, чем сольватацией аниона



Именно этим обусловлено и повышение электропроводности раствора по сравнению с чистым растворителем. При растворении $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ в POCl_3 имеет место аналогичное взаимодействие⁹⁶.

С учетом сольватации как катиона, так и аниона был сделан вывод²² о существовании границы полной сольватации, при которой число молей растворителя, приходящегося на один моль соли, равно сумме координационных чисел ионов. Поскольку фактическая растворимость соли во многих растворителях выше границы полной сольватации, то вследствие недостатка растворителя происходит сольватационная конкуренция между ионами за обладание растворителем с преимуществом для более активных акцепторов. Согласно²², энергия гидратации двухвалентных катионов в 5—7 раз превышает энергию гидратации анионов. О более высокой степени сольватации катионов говорят многие данные⁹⁷.

Из сказанного выше видно, что в растворимости электролитов, кроме сольватации их ионов, весьма существенную роль играет эффект междоионного взаимодействия и плотность структурной упаковки. Последнее обуславливает, в частности, плохую растворимость солей, состоящих из малых катионов и малых анионов. Увеличение растворимости галогенидов щелочных, щелочноземельных и многих переходных металлов в ряду хлориды, бромиды, иодиды можно объяснить понижением энергии взаимодействия катион — анион.

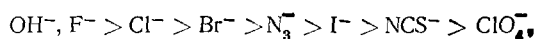
Разную растворимость имеют даже соли изоструктурных анионов SO_4^{2-} и ClO_4^- . Для легко сольватирующихся катионов растворимость перхлоратов заметно выше, чем сульфатов. При 25° раствор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

содержит 29,36%, а $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 52,87% соли⁴⁵; это обусловлено разной прочностью связывания с координированной водой их анионов⁹⁸.

Таким образом, растворимость солей зависит и от взаимного замещения анионов и молекул растворителя в первом и во втором сольватном слое катионов, а это определяется различием в способности анионов ковалентно связываться с катионами и в прочностях водородных связей между молекулой растворителя сольватокompлекса и молекулой свободного растворителя, с одной стороны, и между координированной молекулой растворителя и анионом — с другой. Если вторая преобладает над первой, а также при заметной доле ковалентной составляющей в междоуионном взаимодействии, соль будет растворяться хуже.

Для большинства хлоридов прочность связи молекул воды, диметилформамида, диметилсульфоксида и даже спиртов с катионами металлов выше таковой для хлорид-иона. Поэтому молекулы указанных растворителей вытесняют хлорид-ионы из координационной сферы многих комплексов⁹⁹. Диметилсульфоксид способен замещать даже ковалентно связанные иодид-ионы; в нем SbI_3 , BiI_3 и PbI_2 образуют электропроводящие растворы¹⁰⁰.

Изменение способности к диссоциации солей в среде разных растворителей хорошо известно; оно собственно и привело к понятию дифференцирующие растворители¹⁰¹. Позднее Паркер⁸⁵, отдавая предпочтение электростатическому взаимодействию и водородным связям, при оценке различного отношения к электролитам рассматривает лишь две группы растворителей: протонные и дипольные апротонные. Однако такой подход, даже при удачном его применении в отдельных случаях слишком частный, и поэтому Миллер и Паркер дифференцирующее действие растворителей на соли попытались согласовать с сольватационными эффектами⁸⁶. Они высказали следующее предположение: сольватация анионов протонными растворителями уменьшается с увеличением их радиусов

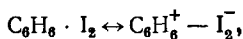


а полярными апротонными — в обратной последовательности. В первом случае сильная сольватация объясняется повышенной способностью анионов образовывать водородные связи с малыми анионами, а во втором поляризационным воздействием апротонных диполей на большие анионы. Следовательно, чем более полярный растворитель, тем сильнее его взаимодействие с анионами (особенно с большими). Тем не менее, это положение противоречит многим факторам. В самом деле, пониженная растворимость многих солей в нитрометане по сравнению с ацетонитрилом (см. стр. 963) обусловлена не различием в полярности их молекул, а тем, что в ацетонитриле легче образуются сольваты солей¹⁰². В противовес предположению Миллера и Паркера⁸⁶ ион серебра в ацетоне более прочно связывается с иодид-ионом, чем с хлорид-ионом¹⁰³, а растворимость галогенидов металлов в таком протонном растворителе, как аммиак, при переходе от фторидов к иодидам повышается⁵¹. Кроме того, среди кристаллогидратов $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более устойчивым является $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а KI вообще не дает устойчивых кристаллогидратов. Следовательно, эффект сольватации солей больше зависит от природы катиона, чем аниона. Объяснение Миллера и Паркера сольватационных процессов и растворимости основывается на электростатической концепции, которая, однако, без существенных уточнений не может быть принята. С рассматриваемой точки зрения анионы типа F^- должны активно взаимодействовать с апротонными растворителями, так как они имеют сравнительно большую силу поля; поэтому даже в воде LiF должен лучше растворяться, чем KF , что противоречит фактам.

IV. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СОЛЬВАТАЦИИ

Большинство известных фактов повышенной растворимости неорганических веществ в различных растворителях^{57, 67, 77-80} нельзя объяснить без учета донорно-акцепторного взаимодействия молекул растворителя как с ионами, так и с нейтральными молекулами растворенного вещества. Оказывается, даже для раствора иода в бензоле наблюдается сильная полоса поглощения при $\lambda = 3000 \text{ \AA}$, свидетельствующая о взаимодействии между компонентами системы¹⁰⁴. Об образовании в этом растворе сольватокompлекса говорит также повышенный дипольный момент $(1,8 D)$ ¹⁰⁵, вызванный переносом заряда от бензола к иоду^{105, 106}.

Если предположить существование этого комплекса в двух мезомерных формах



то эту систему описывает волновая функция основного состояния вида

$$\psi_N = a\psi_0(C_6H_6 \cdot I_2) + b\psi_1(C_6H_6^+ - I_2^-). \quad (5)$$

Поскольку связь $C_6H_6 - I_2$ непрочная, взаимоотношение между коэффициентами a и b выразится неравенством

$$a^2 \gg b^2. \quad (5a)$$

Для возбужденного состояния, в котором должна преобладать ионная форма комплекса, выражение для волновой функции ψ_E аналогично (5), только с другими коэффициентами a' и b' , а второй член $b'\psi_1(C_6H_6^+ - I_2^-)$ будет с минусом. Между коэффициентами a и b , а также a' и b' существуют соотношения

$$\begin{aligned} a^2 + b^2 + 2abS_{01} &= 1; \\ a'^2 + b'^2 - 2a'b'S_{01} &= 1; \end{aligned} \quad (56)$$

где S_{01} — интеграл перекрывания волновых функций ψ_0 и ψ_1 , который пропорционален интегралу взаимодействия орбитали молекулы растворителя с орбиталью частицы растворенного вещества.

Пользуясь уравнением Шредингера, основное состояние сольватокompлекса можно представить в виде зависимости

$$H(a\psi_0 + b\psi_1) = E(a\psi_0 + b\psi_1), \quad (6)$$

где H — гамильтониан, E — энергия. Посредством вариационного метода получаются уравнения

$$\begin{aligned} a(E_0 - E) + b(H_{01} - ES_{01}) &= 0; \\ a(H_{01} - ES_{01}) + b(E_1 - E) &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где $E_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau$; $H_{01} = \int \psi_0 H \psi_1 d\tau$, $E_1 = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau$.

Из уравнений (7) можно найти

$$E = E_0 - \frac{(H_{01} - ES_{01})^2}{E_1 - E}; \quad (7a)$$

$$\frac{b}{a} = \frac{H_{01} - ES_{01}}{E_1 - E}. \quad (76)$$

Для облегчения расчета допускают, что степень переноса заряда в основном состоянии сольватокompлекса ψ_N невелика. Тогда в уравнениях (7a) и (76) можно заменить E на E_0 .

$$E_N = E_0 - \frac{(H_{01} - E_0 S_{01})^2}{E_1 - E_0} : \quad (7в)$$

$$\frac{b}{a} = - \frac{H_{01} - E_0 S_{01}}{E_1 - E_0} . \quad (7г)$$

Энергия сольватоконплекса E_N в нормальном состоянии равна теплоте его образования из компонентов; E_0 — энергия электростатического взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. Второй член в уравнении (7в) определяет ковалентную составляющую связи $A - \text{Solv}$. Для комплекса $I_2 \cdot C_6H_6$ оба члена в уравнении (7в) сопоставимы по величине. В более прочных сольватоконплексах E_0 — очень малая величина и ею можно пренебречь. Тогда теплота образования этого комплекса будет иметь выражение

$$\Delta H = - \frac{(H_{01} - E_0 S_{01})^2}{E_1 - E_0} , \quad (8)$$

или при подстановке (7г)

$$\Delta H = -(E_1 - E_0) \frac{b^2}{a^2} . \quad (8а)$$

Переход из основного в возбужденное состояние, которому отвечает характерная полоса поглощения комплекса $I_2 \cdot C_6H_6$, сопровождается переносом электрона от молекулы бензола к молекуле иода:

$$h\nu = E_E - E_N, \quad (9)$$

которое при учете (7в) и аналогичного выражения для энергии возбужденного состояния E_E преобразуется в

$$h\nu = (E_1 - E) \left[1 + \left(\frac{b'}{a'} \right)^2 + \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right] . \quad (9а)$$

Выражение для энергии $h\nu$ полосы сольватоконплекса, обусловленной переносом заряда, можно записать и по-иному:

$$h\nu = I_{C_6H_6} - F_{I_2} + J, \quad (9б)$$

где $I_{C_6H_6}$ — ионизационный потенциал молекулы бензола, F_{I_2} — сродство к электрону молекулы I_2 , J — постоянная величина.

Энергия $h\nu$ связана с прочностью сольватоконплекса. Для данного растворенного вещества, например иода, сольваты с различными растворителями имеют линейную зависимость $h\nu$ от их ионизационных потенциалов.

Как указывалось выше, о характере взаимодействия растворенного вещества с растворителем можно судить и по изменению дипольного момента раствора. Так, в бензольном растворе иода примесь $C_6H_6^+ - I_2^-$ к основному состоянию объясняет полярность комплекса¹⁰⁷.

Дипольный момент сольватоконплекса в основном состоянии определяется зависимостью

$$\mu = e \int \psi_N \sum r_i d\tau, \quad (10)$$

где e — заряд электрона, r_i — вектор-расстояние i -го электрона. Принимая во внимание (5) и (5б), уравнение (10) можно записать в виде:

$$\mu_N = a^2 \mu_0 + b^2 \mu_1 + 2ab \mu_{01}, \quad (10а)$$

где μ_0 и μ_1 отвечают выражению (10), а $\mu_{01} = e \int \psi_0 \sum r_i \psi_1 d\tau =$

$= 1/2 S_{01}(\mu_0 + \mu_1)$. В конечном счете получается

$$\mu_N = a^2 \mu_0 + b^2 \mu_1 + ab S_{01}(\mu_0 + \mu_1). \quad (106)$$

С учетом зависимости (56) при известных значениях дипольного момента сольватокompлекса (μ_N), интеграла перекрывания S_{01} , а также индуцированного (μ_0) и дипольного момента состояния $\text{Solv}^+ - \text{A}^-$ (μ_1) сольватокompлекса, посредством (106) можно рассчитать коэффициенты волновых функций a и b . Для комплексов типа $\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ принимают дипольные моменты компонентов равными нулю ($\mu_0 = 0$), а $\mu_1 = er$. Приняв $r = 3 \text{ \AA}$, можно рассчитать, что $\mu_1 \approx 15 \text{ D}$. Если интеграл перекрывания $S_{01} = 0,1$, то μ_N сольватокompлекса будет равен дипольному моменту связи $\text{A} - \text{Solv}$, или

$$\frac{\mu_{\text{A-Solv}}}{er} = b^2 + ab S_{01}. \quad (10в)$$

Уравнение (10в) выражает степень переноса заряда $\text{Solv}^+ - \text{A}^-$. Именно таким путем было показано, что в комплексах типа $\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ увеличение дипольного момента вызвано переносом заряда.

Если с помощью уравнений (56), (8а) и (9а) рассчитать коэффициенты a , b , a' и b' , а также S_{01} , то, пользуясь экспериментальными значениями ΔH и $h\nu$ (при разных значениях $E_1 - E_0$), можно оценить дипольный момент сольватокompлекса. Было найдено, например, что при $E_1 - E_0 = 4,2 \text{ эв}$ и $r = 3,0 \text{ \AA}$ для $\text{I}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\mu_N = 2,1 \text{ D}$, что хорошо согласуется с экспериментом ($1,9 \text{ D}$)¹⁰⁸. Таким образом, квантовохимические расчеты показывают, что процесс сольватации сопровождается перераспределением электронов, свойственным химическому взаимодействию.

Еще Бернал и Фаулер²³ заметили, что энергия сольватации данного катиона приближается к суммарному ионизационному потенциалу соответствующего атома. Хотя авторы придерживались электростатической точки зрения, но этот факт правильно объясняли возвращением иону (не иначе как в виде донорноакцепторного взаимодействия) недостающих электронов. Правильность такого вывода становится очевидной также при сопоставлении сольватационных эффектов для изозарядных ионов с близкими радиусами. Так, например, энергия сольватации Cd^{2+} ($0,92 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($0,94 \text{ \AA}$) соответственно равна: в аммиаке 532 и 346, в воде 430 и 367, в муравьиной кислоте 412 и 309 kcal/g-ион ⁴⁶. Аналогичное различие в энергиях сольватации наблюдается для Na^+ и Ag^+ ¹⁰⁹.

Высокую энергию сольватации ионов кадмия, цинка, серебра в аммиаке, воде и других электронодонорных растворителях правильнее отнести за счет образования координационной связи^{81, 92, 109}, а не простого ион-дипольного взаимодействия. Это тем более очевидно, что высокие сольватационные эффекты наблюдаются у катионов, которые обычно ведут себя как активные комплексообразователи. Аналогичную точку зрения отстаивают и другие авторы^{13, 110}, которые отождествляют сольватацию с взаимодействием кислот и оснований Льюиса. Правда, согласно Пирсону¹³, связь Al^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} и других так называемых жестких кислот с водой, спиртами, аминами электростатична, что противоречит эксперименту.

Растворители, обладающие высокой донорной способностью, обычно образуют с катионами прочные сольватокompлексы, и благодаря этому в их среде образуются электропроводные системы⁷⁷⁻⁸⁰. В жидком аммиаке, например, растворяются многие соединения и даже металлы¹¹¹, нерастворимые в воде; в то же время хлорид кальция в этом растворителе практически не растворяется¹¹².

Поскольку даже в соединениях типа MgO ионная составляющая связи не превышает 50% ¹¹³, в сольватоконплексах $[\text{Zr}(\text{DMCO})_6]^{4+}$, $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ и т. п. она еще меньше. Согласно ¹¹⁴⁻¹¹⁶, на основе электростатической модели нельзя надежно рассчитать энергию сольватации. Взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя можно рассматривать как обычное комплексообразование. Тогда сольватация и свойства сольватоконплексов надежно объясняются посредством метода МО. В самом деле, образующиеся в растворе сольваты ионов можно описать набором волновых функций центрального иона (sp^3d^i) с некоторыми гибридными функциями молекул растворителя:

$$\psi = a\psi_{\text{ц}} + b\Phi, \quad (11)$$

где $\psi_{\text{ц}}$ — волновые функции атомных орбиталей центрального атома, принимающих участие в образовании связей; Φ — некоторая усредненная волновая функция молекул растворителя, присоединяющихся к центральному атому. Обычно легче поддаются квантовохимической интерпретации сольваты простейших ионов. Например, расчет аквокомплексов лития и натрия методом МО ЛКАО выполнен в ряде работ ¹¹⁷⁻¹²¹, причем авторы ^{119, 120} рассмотрели лишь простейшие системы $\text{Li} \dots \text{OH}_2^+$, $\text{Na} \dots \text{OH}_2^+$ и $\text{H}_2\text{O} \dots \text{Li} \dots \text{OH}_2^+$.

В работе ¹²² произведены расчеты по методу ¹²³ при разных значениях междерных расстояний, и оказалось, что равновесные расстояния для Li^+ и Na^+ при всех значениях m в $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m^+$ заметно ниже суммы кристаллохимических радиусов ионов M^+ и молекул воды, что говорит об ощутимой доле ковалентности в этих аквокомплексах. Для аквоиона калия междерные расстояния более близки к сумме кристаллохимических радиусов. Правда, несколько странным кажется то, что для лития гидратная оболочка из 6, а для натрия и калия — из 8 молекул более выгодна, чем соответственно тетра- и гексагидратная.

К сожалению, в настоящее время квантовохимический расчет сольватации практически не вышел за пределы водных систем. В отличие от воды, некоторые неводные растворители с ионами или молекулами растворенного вещества могут образовывать, кроме σ -связей также π -связи. В этом случае атомные орбитали молекул растворителя должны использоваться для вычисления еще одной молекулярной волновой функции Φ' , которая может комбинироваться с атомными функциями центрального иона $\psi_{\text{ц}}$ при образовании π -связи. Очевидно, растворители второго типа, как например ДМСО, должны обладать повышенной растворяющей способностью.

Близкую к изложенным только что представлениям позицию занимает и Чатт ¹²⁴, согласно которому повышенная растворимость некоторых солей переходных и d^{10} -металлов в π -акцепторных растворителях объясняется наличием слабо удерживаемых внешних d^i -электронов катиона. С учетом этих представлений можно объяснить многие факты различного отношения солей к разным растворителям ¹²⁵⁻¹²⁷, как например CaCl_2 и ZnCl_2 к POCl_3 ¹²⁷.

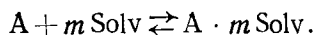
Растворяющая и диссоциирующая способность растворителя должны зависеть от соотношения между уровнями энергии электронов молекул растворителя и соответствующего иона, вносящих наибольший вклад в возникающие связи.

В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЬВАТНЫХ ЧИСЕЛ

При установлении состава сольватов весьма плодотворным является изучение смешанных растворов. При этом можно не только установить состав сольватов, но и оценить сравнительную способность к сольвата-

ции определенной пары растворителей, показать, как один из них взаимодействует с растворенным веществом на фоне другого. В этих случаях оказался полезным и метод растворимости¹²⁸⁻¹³⁰.

В смеси двух растворителей, из которых один практически не растворяет, а другой хорошо растворяет исследуемое вещество А, устанавливается равновесие при насыщении:



Константа

$$K = \frac{[A \cdot m \text{Solv}]}{[\text{Solv}]^m} \quad (12)$$

является количественной характеристикой способности вещества к сольватации данным растворителем на фоне другого. Логарифмируя уравнение (12), получаем зависимость

$$\lg [A \cdot m \text{Solv}] = m \lg [\text{Solv}] + \lg K, \quad (12a)$$

отвечающую прямой с условным коэффициентом m . Принимая $[\text{Solv}] = l \cdot c_{\text{solv}}$, где l — коэффициент пропорциональности, c_{solv} — общая концентрация растворителя, графически-аналитическим способом можно определить сольватное число, а затем и само значение константы равновесия

$$K = \frac{[A \cdot m \text{Solv}]}{\{c_{\text{solv}} - m[A \cdot m \text{Solv}]\}^m}. \quad (12b)$$

Посредством изучения растворимости CuCl_2 в смесях $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ —Solv (спирты, диметилформамид, вода) были найдены значения $m=2$. В таблице 1 приведены значения найденных методом растворимости

ТАБЛИЦА 1

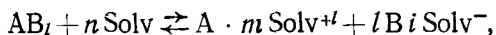
Значения сольватных чисел солей по данным их растворимости в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ —Solv

Соли	Растворители					Ссылки на литературу
	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ДМФА	CH_3COCH_3	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4; 6	—	—	—	—	129
MgSO_4	6	—	—	—	—	131
CaSO_4	4; 6	—	—	—	—	131
MgCl_2	—	4; 6	4; 6	4; 6	—	12
CaCl_2	—	4	3	4	—	128
NiSO_4	6	—	—	—	—	131
CuSO_4	4; 6	—	—	—	—	131
NiCl_2	—	2; 4	2	2; 4	—	132
CoCl_2	—	2; 4	—	2; 4	—	128
MnCl_2	—	2; 4	—	—	—	131
ZnSO_4	6	—	—	—	—	131
CdSO_4	4; 6	—	—	—	—	131
ZnCl_2	—	2	2	2	—	131
CdCl_2	2; 4	—	2	2	—	130
AlCl_3	—	—	—	1	1	133

сольватных чисел для ряда других солей. В большинстве случаев эти числа согласуются с обычным координационным числом катионов. Более низкие значения сольватных чисел говорят о том, что в координационную сферу входят анионы соли, а в некоторых случаях молекулы фонового растворителя.

Этим методом лучше всего проводить определение сольватных чисел для недиссоциированных молекул или для солей со слабо сольватирую-

щимися анионами. Если же сольватация соли протекает в соответствии с равновесием



то уравнение (12а) приобретает форму

$$\lg [A \cdot m \text{Solv}^{+l}] = \frac{n}{l+1} \lg [\text{Solv}] + D, \quad (13)$$

где D — постоянная. В этом случае построением графической зависимости (13) можно найти угловой коэффициент

$$\frac{n}{l+1} = \text{tg } \alpha, \quad (14)$$

а, следовательно, получить лишь ориентировочное представление о сольватации соли. Для установления сольватного числа катиона надо иметь дополнительные данные о количестве молекул (i) сольватирующего растворителя, присоединяющихся к аниону. Тогда

$$m = \text{tg } \alpha (l+1) - i. \quad (14a)$$

Для определения сольватного числа в смешанных растворах иногда с успехом может быть применен и спектрофотометрический метод¹³² в обработке Бьеррума¹³⁵ или при построении более простой зависимости

$$\lg \frac{D_x}{D_{\max} - D_r} m \lg [\text{Solv}] + \lg K, \quad (15)$$

где D_x и D_{\max} оптическая плотность растворов с частичной и полной сольватацией растворенного вещества, а

$$K = \frac{[A \cdot m \text{Solv}]}{[A][\text{Solv}]^m}. \quad (16)$$

Этим методом были установлены состав и константы образования диметилформамидных сольватов CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 в метаноле и этаноле^{136, 137}. Для первых двух солей найдены $m=4$ (средние концентрации ДМФА) и $m=6$ (высокие концентрации сольватирующего растворителя). В аналогичных условиях для CuCl_2 $m=2$ и 4.

При спектрофотометрическом изучении растворов UO_2Cl_2 в смеси CCl_4 —трибутилфосфат (ТБФ) посредством построения зависимости (15) было установлено существование сольваток комплексов $[\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{ТБФ}]$ и $[\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{ТБФ}]$ ¹³⁸. Этим же методом на фоне ацетона установлено присоединение двух молекул пиридина к CoCl_2 ^{139, 140}. Спектрофотометрическое определение сольватных чисел производилось в ряде работ^{141–145}. Для водно-спиртовых растворов NdCl_3 найдены сольватные числа неодима, равные 6—8¹⁴⁴ и 4¹⁴⁵. Последнее число следует считать заниженным, так как вместе с водой в состав сольватной оболочки неодима, очевидно, входят и молекулы спирта^{146, 147}. В литературе приводятся сольватные числа неодима, равные 6¹⁴⁸, а также 8—9^{149–151}.

Для установления состава сольваток комплексов по Бьерруму из двух серий растворов с постоянными, но разными концентрациями соли и равномерно возрастающим содержанием сольватирующего растворителя можно рассчитать среднее сольватное число \bar{m} :

$$\bar{m} = \frac{c''_{\text{Solv}} - c'_{\text{Solv}}}{c''_A - c'_A}, \quad (17)$$

где c_A'' и c_A' , а также c_{Solv}'' и c_{Solv}' — общие концентрации компонентов в двух растворах из двух разных серий. Для расчета констант образования сначала рассчитывают равновесную концентрацию сольватирующего растворителя

$$[\text{Solv}] = \frac{c_A'' \cdot c_{\text{Solv}}' - c_A' \cdot c_{\text{Solv}}''}{c_A'' - c_A'}, \quad (18)$$

а затем строят зависимость

$$m = f(\lg [\text{Solv}]). \quad (18a)$$

Изучая электронные спектры, можно проследить образование комплексов с различными сольватными числами (вплоть до максимального), а также наблюдать изменение и самой геометрии сольватокompлекса. Подобно электронным спектрам, для исследования сольватации можно воспользоваться колебательными (ИК- и Раман)-спектрами. В ИК-спектрах сольватокompлексов по сравнению с чистым растворителем наблюдаются новые полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей, а также сдвигаются колебательные частоты и изменяются интенсивности некоторых полос поглощения сольватирующего растворителя. Так как в растворе имеет место диссоциация сольватов, в измеряемых колебательных спектрах наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к самому комплексу, и полосы свободных молекул растворителя. С увеличением концентрации сольвата интенсивность первых возрастает, а вторых — снижается. Поэтому обработку результатов колебательной спектроскопии с целью определения состава сольватов можно вести аналогично изучению электронных спектров. Например, по изменению интенсивности полосы валентного колебания связанной и свободной C=O-группы в бензольном растворе было установлено присоединение одной молекулы этилоксалата и этилмалоната к SnCl_4 ¹⁵².

При изучении ИК-спектров ацетоновых растворов MI и MClO_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$) было замечено, что полоса валентного колебания C=O смещается в сторону меньших частот на 3 см^{-1} для Na^+ и 8 см^{-1} для Li^+ ¹⁹¹. Так как это смещение не зависит от природы аниона, естественно было заключить, что катионы сольватируются значительно сильнее, чем анионы¹⁹², причем способность к сольватации увеличивается от Na^+ к Li^+ .

При изучении сольватов солей иногда пользуются кондуктометрией¹⁵³ и криоскопией^{154–163}. Так, сольватация Al_2Br_6 ацетоном в нитробензоле приводит к образованию двух соединений: $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Solv}$ и $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{Solv}$ ¹⁶⁴. Спад электропроводности эфирного раствора AlCl_3 при увеличении содержания последнего³¹ можно объяснить переходом более сложного, частично диссоциирующего, сольватокompлекса в менее сложный $[\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$; это согласуется с данными^{165, 166}.

В случае применения криоскопии первоначально следует определить фактор ассоциации сольватирующего растворителя

$$F_k = \frac{\Delta t}{\Delta t'}, \quad (19)$$

где $\Delta t'$ и Δt — понижения температуры замерзания растворов, найденные на опыте и рассчитанные теоретически. В качестве фонового растворителя удобно пользоваться диоксаном, в котором многие растворители не ассоциируют¹³¹. Изменение температурных депрессий растворов сольватирующего растворителя и исследуемого вещества в диоксане дает:

$$\Delta t_1 = qc_1; \quad (20)$$

$$\Delta t_2 = q c_2, \quad (20a)$$

где c_1 и c_2 — мольные концентрации сольватирующего растворителя и растворенного вещества, соответственно. При образовании сольватокм-плексов с присоединением m молекул растворителя общая депрессия температуры замерзания имеет значение

$$\Delta t = q (c_1 - m c_2 + c_2), \quad (21)$$

откуда

$$m = \frac{q c_1 + q c_2 - \Delta t}{q c_2}. \quad (22)$$

Криоскопически в нитробензоле было показано присоединение по одной молекуле POCl_3 к FeCl_3 и AlCl_3 ¹⁶⁷.

Одним из часто применяемых методов определения сольватных чисел ионов является метод Стокса. Наблюдая за движением сольватированного иона во внешнем электрическом поле, можно рассчитать радиус сольватокм-плекса как

$$r = \frac{0,82 z}{\eta \lambda}, \quad (23)$$

где z — абсолютный заряд иона, λ — предельная эквивалентная электропроводность иона, η — вязкость растворителя.

Для нахождения более точного значения радиуса сольватированного иона было предложено уравнение ¹⁶⁸

$$r' = \frac{0,82 z}{\eta \lambda} \cdot \frac{r_{\text{кр}}}{r}, \quad (24)$$

где r' — точный радиус сольватокм-плекса, а $r_{\text{кр}}$ — кристаллохимический радиус исследуемого иона.

Как видно из таблицы 2, значения радиусов сольватированных ионов, рассчитанные по уравнению (24), выше стоксовских. Кроме того, сольватация катионов, согласно данным ¹⁶⁹, должна протекать сильнее, чем анионов, так как радиусы сольватокм-плексов последних меньше.

ТАБЛИЦА 2

Радиусы r и r' , Å некоторых сольватированных ионов, рассчитанные по уравнениям (23) и (24) в ряде растворителей ¹⁶⁹

Ионы	Метанол		Ацетонитрил		ДМФА		Сульфолан		Нитробензол		Формамид	
	r	r'	r	r'	r	r'	r	r'	r	r'	r	r'
Li^+	3,77	4,74	2,98	4,13	4,12	5,10	1,92	3,74	—	—	2,92	4,36
Na^+	3,32	4,46	3,10	4,24	3,45	4,46	2,30	4,23	2,78	3,99	2,46	3,99
Cs^+	2,40	3,88	2,44	3,68	2,99	4,04	1,95	3,78	—	—	1,84	3,48
Cl^-	2,86	4,16	2,54	3,76	1,87	3,00	0,89	1,98	2,04	3,32	1,45	3,14
I^-	2,39	3,88	2,38	3,56	1,97	3,09	1,15	2,47	2,22	3,49	1,45	3,21
NO_3^-	2,80	4,14	2,24	3,48	1,80	2,92	—	—	2,00	3,30	1,44	3,14

По радиусам сольватированных ионов находят объем сольватной оболочки с помощью уравнения

$$V_{\text{Solv}} = \frac{4}{3} \pi (r^3 - r_{\text{кр}}^3), \quad (25)$$

а затем и сольватное число

$$m = \frac{V_{\text{Solv}}}{V}, \quad (26)$$

где V — объем одной молекулы растворителя. Расчет с использованием уравнений (24) — (26) позволил найти сольватные числа для Li^+ : 4,6 (вода); 5 (ацетон); 6 (ацетонитрил); 11 (этанол). Эти значения нам представляются завышенными.

Для изучения сольватации ионов в 1958 г. был впервые предложен потенциометрический метод^{92, 93, 95}, позволивший установить как однородные, так и смешанные сольватоконплексы. Подобно обычным конплексообразующим системам^{170—172}, при этом фоновый растворитель должен обладать ионизирующей способностью, а металл соли — быть хорошим электродом первого рода. Если сольватирующий растворитель более активно связывает ионы металла в сольваты, чем фоновый, то введение его в систему приводит к понижению электродного потенциала. Зная общую концентрацию ионов металла c_M и определив потенциометрически его равновесное содержание $[M]$, можно рассчитать сольватное число иона

$$m = \frac{d \lg \frac{c_M - [M]}{[M]}}{d \lg [\text{Solv}]}, \quad (27)$$

где $[\text{Solv}]$ — концентрация сольватирующего растворителя. Константу образования сольватоконплекса можно рассчитать по уравнению (16), приняв $[A \cdot m\text{Solv}] = c_M - [M]$, и вместо $[A]$ взяв $[M]$.

Обработкой потенциометрических данных графически-аналитическим путем^{95, 172} установлено, что гидратация ионов свинца и серебра при переходе от больших концентраций диоксана и ацетона в присутствии воды изменяется на 3—4 координационных места^{93, 170}. Последнее связано с образованием смешанных сольватов. Однородные гидраты ионов свинца $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ обнаруживаются при высоких концентрациях воды в системе $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ¹⁷³, а $[\text{M}(\text{DMFA})_6]$ ¹⁷⁴ — в системах $\text{M}(\text{ClO}_4)_n - \text{DMFA} - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}$.

Образование сольватоконплексов можно обнаружить и посредством изучения свойств молекул растворителя. Это лучше всего достигается с помощью метода ЯМР^{175—177}, путем химического сдвига (δ). Если опыты проводить при некоторой фиксированной частоте $\nu_{\text{cp}} \approx \nu_0$, определяя расстояние между сигналами исследуемого и стандартного растворов, то значение химического сдвига можно оценить как

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{cp}}}{\nu_{\text{cp}}} = \frac{\nu_i - \nu_{i\text{cp}}}{\nu_0}, \quad (28)$$

Если молекулы растворителя с резонирующими ядрами присоединяются к молекуле или иону растворенного вещества, химический сдвиг этих ядер претерпевает смещение по сравнению с несвязанными молекулами растворителя. При отсутствии или очень малой скорости обмена между сольватоконплексом и несвязанными молекулами, в спектре ЯМР наблюдаются линии резонанса ядер координированных и свободных молекул растворителя. Посредством измерения интегральных интенсивностей сигналов можно установить концентрации связанного и свободного растворителя, а по известной концентрации растворенного вещества рассчитать сольватное число и константу равновесия реакции образования сольватоконплекса^{175—188}. Так, в частности, сольватное число можно рассчитать^{184, 185} с помощью уравнения

$$m = i \frac{S_K}{S_K + S_c}, \quad (29)$$

где i — общее число молей растворителя, приходящихся на один моль растворенного вещества; S_k и S_c — площади под сигналами связанного и свободного растворителя. Пользуясь зависимостью (29), авторы¹⁸⁶ нашли, что в ацетоновом растворе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ удерживает пять молекул воды Lu^{3+} . Однако общее координационное число лутетия по меньшей мере достигает 8, так как исследуемый раствор с концентрацией 0,01 моль/л имеет очень малую электропроводность.

В случае же заметного обмена между свободными и связанными компонентами сольватокompлекса в ЯМР-спектре обнаруживается один сигнал

$$\delta = \delta_1 \frac{c_1}{c} + m \frac{c_m}{c} \delta_m, \quad (30)$$

где δ — усредненный химический сдвиг атомов растворителя; δ_1 и δ_m — химические сдвиги атомов свободного и связанного в комплекс растворителя; m — сольватное число; c_1 , c_m и c — концентрации свободного, связанного и всего активного растворителя в системе. С применением уравнения (30), в частности, были установлены комплексы $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ ¹⁸², $[\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{DMFA}]^{2+}$ ¹⁸⁴ и $[\text{Al}(\text{DMFA})_6]^{3+}$ ¹⁸⁸. Для Mg^{2+} в жидком аммиаке найдено сольватное число 5¹⁸³, а в водно-метанольных растворах — 5 по метанолу и 5,7 — по воде. Отклонение общего сольватного числа магния от 6 авторы¹⁸⁴ объясняют частичным вхождением в координационную сферу перхлорат-иона. При изучении спектров ЯМР растворов солей лития и натрия в ДМСО установили более активную сольватацию Li^{+} ¹⁸⁷.

В процессе сольватации можно определять химический сдвиг растворителя и в присутствии парамагнитных ионов, которые влияют на спектры ЯМР благодаря возбуждающему действию неспаренного электрона на электронную структуру молекулы растворителя. При этом величину химического сдвига можно определить как

$$\delta = \frac{8\pi |\psi(0)|^2}{3\rho} c_{\text{Solv}}, \quad (31)$$

где $|\psi(0)|$ — вероятность пребывания неспаренных электронов возле протонов растворителя; c_{Solv} — концентрация сольватирующего растворителя в растворе; ρ — величина, включающая в себя сольватное число иона металла. С помощью зависимости (31) найдены гексасольваты никеля и кобальта (II) в ацетонитриле^{189, 190}.

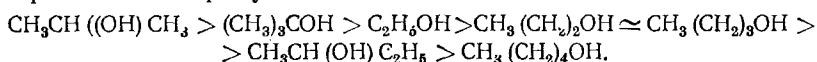
С точки зрения определения сольватокompлексов является перспективным рентгеноструктурный метод. Согласно^{193–196}, существует аналогия в структуре твердых тел и соответствующих жидких систем. В частности, установлено для катионов меди, кобальта и никеля в водных растворах октаэдрическое окружение¹⁹⁴. Этим методом обычно определяют интенсивность рассеяния рентгеновских лучей растворителем и раствором, а данные о структуре жидкости получают посредством анализа площадей под максимумом функции распределения атомно-электронной плотности. Положение максимума на кривой распределения дает среднее расстояние между координирующими частицами. Измерив площадь под максимумом экспериментальной кривой распределения можно определить координационное число частицы.

Хотя рентгеноструктурный анализ не всегда очень точно определяет длины связей и валентные углы, тем не менее с его помощью удалось показать, что в 2–2,5 М растворах CuCl_2 , CoCl_2 в метаноле, этаноле, диметилформамиде образуются гексасольватные катионы. Хлорид-ионы при этом располагаются во вторичной сольватной оболочке^{136, 137}.

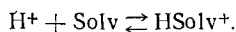
Для подтверждения выводов о возможных сольватах в растворе весьма полезным является препаративное их изучение^{128, 197, 198}. Как и физико-химическое исследование растворов, синтез кристаллосольватов из разных растворителей далеко не всегда дает одни и те же значения сольватных чисел. Последнее связано с природой сольватирующего растворителя и со спецификой условий применимости метода исследования.

VI. ДОНОРНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Данные о вытеснении молекул одного растворителя другим в сольватоккомплексах^{92, 200-202} могут служить основанием для оценки их донорной активности. В этом отношении ценную информацию дает изучение ИК-спектров. Например, по смещению полосы поглощения валентного колебания ОН-группы установлено снижение сольватирующей способности спиртов к Co^{2+} в ряду²⁰³:

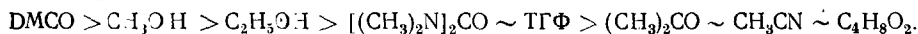


Сольватирующую способность растворителей иногда оценивают по их основности:



Чем выше константа K_a этого равновесия, тем больше донорная активность растворителя. Так, pK_a ацетона (7,2) и ацетонитрила (10, 13), которые в большинстве случаев выступают как слабо сольватирующие растворители, значительно ниже, чем диметилсульфоксида (0,00)²⁰⁴.

Указанная только что последовательность основности растворителей согласуется с порядком сольватирующей способности, определяемой другими методами. Так, методом ЯМР по концентрационной зависимости химического сдвига δ (см. уравнения (30) и (31)) протонов воды в смешанных водно-неводных растворителях в присутствии AlCl_3 , TiCl_4 или CoCl_2 установлен следующий порядок изменения донорной активности растворителей²⁰⁵:



Как и следовало ожидать, величины δ протонов сольватирующих растворителей не коррелируют со значениями их дипольных моментов и ϵ .

Для сравнения способности различных ионов присоединять один и тот же растворитель Измайлов²⁰⁶ определял энергию их сольватации, считая эту величину близкой для изоэлектронных ионов и снижающейся с ростом квадрата главного квантового числа (n^2) вакантных орбиталей. Нахождение энергии сольватации иона сводится к экстраполяции почти линейной функции

$$\Phi = \frac{1}{2} [Q_{\text{ион}} + (Q_{\text{Hal}} - Q_{\text{M}^+})]. \quad (32)$$

Расчеты ведут при $n=3, 4, 5$ и 6 , а затем зависимость (32) экстраполируют к $1/n^2=0$. В данном случае M^+ — ион щелочного металла. Значения соответствующих сумм и разностей определяются из э. д. с. цепей без переноса и с переносом.

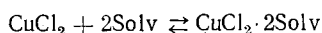
$$\lim \Phi = Q_{\text{ион}} \quad \text{при} \quad \frac{1}{n^2} \rightarrow 0.$$

Из экспериментальных данных были рассчитаны Q для M^+ и Hal^- в воде, аммиаке, метаноле, этаноле. Результаты расчета для одного и того же иона металла позволяют сделать вывод об изменении донорной активности растворителей.

Сравнительную сольватационную оценку растворителя можно провести также посредством сопоставления константы равновесия реакции растворения вещества в смешанных растворителях, вычисленных по уравнению (12). Так для смесей $C_4H_8O_2$ —Solv показано^{128, 190}, что сольватирующая способность изменяется в следующем порядке:

этанол < метанол < диметилформамид.

Как видно из таблицы 3, показатели констант равновесия



в диоксановом растворе возрастают от диметилформамида к этанолу. В соответствии с величиной показателя константы, вода в этом ряду занимает место после этанола, что говорит о ее якобы слабой сольвати-

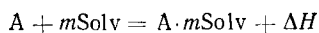
ТАБЛИЦА 3

Показатели констант образования сольватов $MCuCl_2 \cdot 2Solv$ в диоксановом растворе

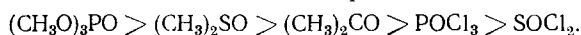
Растворители	ϵ	pK		
		$CuCl_2$	$CdCl_2$	$NiCl_2$
Метанол	32,6	2,30	3,67	2,62
Этанол	24,3	2,36	3,75	2,72
Диметилформамид	36,1	1,44	3,58	2,51
Вода	81	2,89	4,36	—

рующей активности. Последнее можно объяснить способностью диоксана²⁰⁷ давать с водой прочные водородные связи. Учитывая это, рассматриваемый метод нельзя признать универсальным для оценки донорной активности растворителей. Тем же недостатком характеризуется метод сравнения констант образования сольватов, рассчитанных по уравнению (16), и другие методы, которые связаны с использованием фонового растворителя.

В зависимости от донорной активности растворителя, тепловой эффект процесса сольватации



будет различным. Именно таким путем Макарова и Поминов установили различную сольватационную способность спиртов, ацетона и ацетонитрила по отношению к $CoCl_2$ ²⁰⁸. Однако и здесь нельзя оценить активность растворителей в абсолютном смысле. Поэтому Линдкквист и Закриссон²⁰⁹ предложили определять донорную силу относительно стандартного акцептора ($SbCl_5$ или $SnCl_4$), с которым соответствующий донор связывается в соотношении 1:1 (при этом должно быть одинаковым изменение энтропии). Калориметрически авторы установили следующий ряд растворителей по снижению их донорной силы:



Гутман воспользовался этими соображениями и ввел понятие донорного числа, под которым подразумевается числовое значение энтальпии присоединения молекулы растворителя к молекуле пентахлорида сурьмы²¹⁰ в дихлорэтаноле

$$DN_{SbCl_5} = -\Delta H_{Solv.SbCl_5}. \quad (33)$$

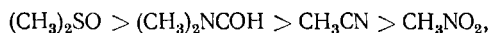
Из табл. 4 видно, что между диэлектрической проницаемостью и донорным числом растворителя нет симбатности. Это также говорит о преобладании в процессах сольватации ковалентного взаимодействия над электростатическим.

ТАБЛИЦА 4

Донорные числа и диэлектрические проницаемости некоторых растворителей⁵¹

Растворитель	ϵ	DN_{SbCl_5}	Растворитель	ϵ	DN_{SbCl_5}
1,2-Дихлорэтан	10,1	—	Диэтиловый эфир	4,3	19,2
Нитрометан	35,9	2,7	Тетрагидрофуран	7,6	20,0
Ацетонитрил	38,0	14,1	Трибутилфосфат	6,8	23,6
Тетраметиленсульфон (сульфолан)	42,0	14,8	Диметилформамид	36,1	26,6
Ацетон	20,7	17,0	Диметилсульфоксид	45,0	29,8
Этилацетат	6,0	17,1	Пиридин	12,3	33,1
Вода	81	18	Гексаметилтриаминфос- фат	30,0	38,8

При калориметрическом изучении сольватации ECl_4 , где $E = Zr, Hf$ в нитрометане установлен²¹¹ следующий ряд донорной активности растворителей



который согласуется с данными табл. 4.

Тем не менее один и тот же растворитель может проявлять неодинаковую способность к сольватации по отношению к разным растворенным веществам. В силу этого сольватирующую способность растворителей нельзя рассматривать безотносительно, а донорные числа Гутмана как абсолютные характеристики растворителей. Ацетонитрил, например, не отличается высокой способностью давать соединения с ионами Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , и в то же время образует сольватокомплексы с $AlCl_3$, $GaBr_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiBr_4$ ⁸⁷ (не замещающая галогенид-ионы).

В противовес имеющимся данным о донорных числах ацетона, диэтилового эфира и других эфиров (см. табл. 4), энергия сольватации $NbCl_5$ ацетонитрилом ($-37,8$ ккал) значительно выше таковой диэтиловым и дибутиловым эфирами ($-21,0$ ккал), диоксаном и сложными эфирами²¹². Эти факты говорят о том, что донорная активность растворителей обусловлена не только их индивидуальными свойствами, но и специфичностью взаимодействия с растворенным веществом.

Для более объективного определения донорной активности растворителей можно воспользоваться выделением кристаллосольватов и термодинамически определить энергии сольватации^{128, 130}. Этот расчет можно выполнить при определении интегральных теплот растворения кристаллосольвата (ΔH_3), вещества без кристаллосольватного растворителя (ΔH_2) и соответствующих растворителей (ΔH_1) в воде или другой жидкости, в которой растворяются все перечисленные вещества. Энергия сольватации рассчитывается по уравнению

$$\Delta H = \Delta H_1 + m\Delta H_2 - \Delta H_3. \quad (34)$$

ТАБЛИЦА 5

Энергия сольватации (ккал) хлоридов некоторых металлов

Растворители	$CuCl_2 \cdot 2Solv$	$CaCl_2 \cdot 2Solv$	$ZnCl_2 \cdot 2Solv$	$NiCl_2 \cdot 2Solv$
Метанол	7,41	4,16	8,20	5,68
Этанол	7,32	4,49	—	5,62
Диметилформамид	10,32	7,14	13,13	9,78
Вода	7,20	6,10	—	8,47

Из табл. 5 видно, что сольватирующая способность диметилформамида также самая высокая. Вода по своей донорной активности занимает второе место. Значение энергии гидратации в случае $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{SolV}$ несколько непонятно¹³⁰.

VII. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

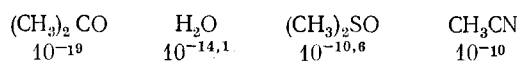
Во взаимодействии ионов в неводных растворах, по сравнению с водными, наблюдается множество аномалий. Как известно, в присутствии воды прочность галогенидов $s^2p^6d^{10}$ - и $s^2p^6d^{10}s^2$ -катионов падает в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. В пиридиновых же растворах, согласно²¹³⁻²¹⁵, изменение электропроводности галогенидов имеет обратную последовательность. Если же взять ряд солей с одним и тем же анионом, то их электропроводность в пиридине понижается в ряду



т. е. в соответствии со способностью катионов образовывать пиридиновые комплексы. В этом ряду лишь положение калия является несколько непонятным, так как K^+ обычно хуже сольватируется, чем Na^+ . Благодаря тому, что ионы калия образуют малопрочные сольваток комплексы с пиридином, взаимодействие AgNO_3 с KNCS и даже с K_2HgI_4 в этом растворителе осуществляется лишь вследствие выпадения в осадок KNO_3 ^{40, 41}.

Особенно велика роль неводных растворов в процессах комплексообразования с участием легко гидролизующихся ионов. Так, в частности, исследование селеноцианатов большинства металлов связано со значительными трудностями. В селеноцианат-ионе $\text{N} \equiv \text{C} \cdots \text{Se}^-$ связь $\text{C} \cdots \text{Se}$ слабая, и поэтому этот ион на свету и в кислой среде разлагается с отщеплением селена. Вполне естественно, что NCSe^- будет стабилизирован в случае повышения электронной плотности на селене, т. е. когда селеноцианатный лиганд будет связан с центральным атомом, имеющим повышенную π -донорную функцию. Этим свойством обладают, главным образом, $s^2p^6d^{10}$ -ионы 5-го и 6-го периодов периодической системы Менделеева. Именно поэтому в водных растворах можно установить селеноцианатные комплексы серебра, ртути, кадмия, золота и еще одного-двух металлов с близкой к указанной электронной структурой. В то же время La^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Zr^{4+} и т. п. имеют слабую способность к дативным связям, и в отличие от указанных выше металлов образуют лишь малопрочные $\text{E}-\text{NCSe}$ -связи, которые не могут конкурировать со связями $\text{E}-\text{OH}_2$ или $\text{E}-\text{OH}$, возникающими вследствие гидролиза. В силу понижения рН селеноцианат-лиганд в таких системах разрушается, а поэтому эффективность образования селеноцианатов переходных металлов можно повысить лишь в неводных растворах^{216, 217}. Подобные эффекты достигаются при исследовании реакций комплексообразования с участием многовалентных катионов с нитрит-ионом и другими анионами слабых кислот²¹⁸.

Интересные факты о влиянии растворителей на реакцию комплексообразования установлен⁶¹ при растворении галогенидов серебра в присутствии AgNO_3 и AgClO_4 ¹⁰³. Константа диссоциации Ag_3I^{2+} изменяется в зависимости от природы растворителя следующим образом:



Из этих данных видно, что диметилсульфоксид как активный сольватирующий агент (донорное число 29,8) больше, чем вода, способствует диссоциации комплекса, а ацетон, напротив, повышению его стабильности, хотя донорное число ацетона близко к таковому воды (см. табл. 4). Ацетонитрил же имеет значительно меньшую донорную функцию (донорное число 14,1), а прочность комплекса Ag_3I^{2+} в нем ниже, чем в других растворителях. Аналогичные факты приводят авторы²¹⁹, заметившие, что в ацетонитриле взаимодействие NbCl_5 с азолами и основаниями Шиффа протекают труднее, чем в сложных эфирах. Это еще раз говорит об относительности донорных чисел Гутмана⁵¹.

Комплексообразование, как и растворение, всецело зависит от сольватации центрального иона и лигандов. Чем более прочны их связи с молекулами растворителя, тем труднее осуществляется стяжение между ними. Если же из сольваток комплексов удалить молекулы растворителя за счет связывания его другим растворителем, то при этом легче проявляется межионная связь. Именно поэтому удалось обнаружить в водно-диоксановом растворе комплекс $[\text{Cd}(\text{SCN})_6]^{4-}$, который при прочих равных условиях в воде не образуется⁹⁵. В результате изучения комплексообразующих систем в смешанных и чистых неводных растворах, можно сформулировать правило об изменении состава комплексов: добавление в водный раствор донорно-активного растворителя при некоторых средних и высоких его концентрациях способствует образованию сложных комплексов, а при достижении 90—100% опять снижает число ацидолигандов в координационной сфере^{95, 173, 220}. Это правило проявляется при изучении не очень прочных комплексов и объясняется тем, что при средних концентрациях неводного растворителя последний, связывая воду, способствует вхождению в координационную сферу ацидо-лигандов вместо воды. При более высоком его содержании неводный растворитель сам соединяется с центральным атомом и препятствует присоединению других лигандов.

Вследствие образования прочных соединений диоксан-вода^{205, 220}, активность воды понижается и сплав свинца с сурьмой в смешанном растворе перестает корродировать²⁹. Повышенный эффект сольватации препятствует образованию гекса- и даже тетраселеноцианатных комплексов никеля и кобальта²²¹ в чистом диметилформамиде и анионных комплексов меди (II) в диметилсульфоксиде²²² и молибдена (V) в гексаметилтриаминфосфате²²³. Олово в диметилформамиде образует только $[\text{Sn}(\text{NCS})_3]^-$, а в метаноле и ацетонитриле $[\text{Sn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ^{174, 224}. Кадмий же в метаноле и диметилформамиде присоединяет четыре тиоцианат-лиганда, а в ацетонитриле — 6. Прочность тиоцианатных комплексов для кадмия, индия, олова возрастает при переходе от диметилформамида через метанол к ацетонитрилу^{225, 226}.

Рассмотренные выше примеры показывают, что в противовес выводу авторов^{227, 228} химическая природа растворителя оказывает более сильное влияние на комплексообразование, чем диэлектрическая постоянная. В среде растворителей, которые с ионами металлов образуют прочные сольваты, труднее происходит соединение этих ионов с другими лигандами. В ацетонитриле ZnCl_2 ведет себя как прочный комплекс, ибо Zn^{2+} слабо сольватируется молекулами этого растворителя. В результате зависимость потенциала цинкового электрода от концентрации такого раствора будет аномальной³⁰. В ацетонитриле цинк легче, чем сильно сольватирующаяся ртуть (II), образует анионные хлорокомплексы. Образую прочные сольваток комплексы HgCl_2 в ацетонитриле труднее переходит в $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, чем в воде²²⁹, хотя донорное число воды больше⁵¹.

В зависимости от природы растворителя может меняться и порядок расположения лигандов в ряду устойчивости комплексов данного металла. Так, например, прочность галогенидных комплексов кадмия и свинца в спиртах и воде возрастает от хлоридов к иодидам, а в диметилформамиде — в обратной последовательности^{230–233}. Обращение ряда прочностей галогенидов свинца легко объяснить усилением сольватации анионов диметилформамидом с возрастанием их радиусов. Что это действительно так, видно из того, что в диметилформамиде (и формамиде) NaI растворяется лучше, чем NaCl. Кроме того, энтальпии растворения галогенидов металлов в ДМСО изменяются в ряду²³⁴



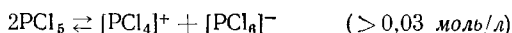
Изучение галогенидов ртути (II) в ДМФА²³⁵, ДМСО²³⁶ и диметил-ацетамиде (ДМАА)²³⁷, которые имеют весьма близкие значения донорных чисел, показывает заметное изменение прочности этих комплексов в следующей последовательности растворителей:



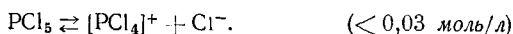
Объяснение зависимости реакции комплексообразования от природы растворителя с учетом сольватации нашло подтверждение в большом числе опытов^{220–226, 238–244}. В электронном спектре поглощения раствора $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 - \text{NaNCSe} - \text{ДМФА}$ с одно- или двукратным содержанием селеноцианата проявляется полоса при 525 нм, т. е. в той области, где образуются октаэдрические комплексы $[\text{Co}(\text{NCSe})(\text{ДМФА})_5]^+$ (только повышается оптическая плотность). При большем же избытке NCSe-появляется новая полоса 625 нм²⁴³, принадлежащая тетраэдрическому комплексу $[\text{Co}(\text{NCSe})_4]^{2-}$.

При выборе растворителя, способствующего комплексообразованию, необходимо учитывать как растворяющую способность его по отношению к реагирующим веществам, так и характер взаимодействия его с образующимся комплексом. Наибольший эффект комплексообразования может быть достигнут в том случае, когда донорная функция растворителя мала. Так, например, в ацетоне нитрат ртути (II) ведет себя как прочный комплекс²⁴². Если в ацетоне, ацетонитриле и других подобных растворителях ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+} легко образуют гекса- и тетрагалогено-, гекса- и тетратиоцианаток комплексы, в диметилформамиде, диметилсульфоксиде даже при избытках ацидо-лиганда образуются комплексы с малыми координационными числами^{221, 224, 244}. В ДМСО очень прочно связан даже протон²⁴⁵.

Посредством изучения лазерных спектров комбинационного рассеивания и температур замерзания растворов замечено, что в ацетонитриле, нитрометане, нитробензоле пентахлорид фосфора в зависимости от концентрации образует следующие комплексы:



или



В растворителях же типа C_6H_6 и CCl_4 он ведет себя как нейтральный комплекс $[\text{PCl}_5]$ ²⁴⁶.

Подбирая растворители в соответствии с изложенными выше закономерностями, в неводных растворах удастся обнаружить многие комплексы, не образующиеся в водных растворах.

VIII. ВЛИЯНИЕ ФОНОВЫХ ИОНОВ И «СТУПЕНЧАТОЕ» КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Во многих неводных растворах исходные электролиты находятся в состоянии ионных пар, тем не менее в них можно установить образование комплексов с веществами, способными давать прочные связи с ионами данного электролита. Посредством физико-химического исследования в таких системах легко определить состав комплексов и даже рассчитать условные константы равновесия реакции комплексообразования. Однако в одном и том же растворителе в зависимости от природы исходной соли данного металла константы равновесия не одинаковы. Так, в системе $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\text{—NaNCSe—}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ было установлено образование комплекса $[\text{Co}(\text{NCSe})_4]^{2-}$ с условной константой равновесия $7,0 \cdot 10^{-14}$ ²⁴⁰, а при использовании нитрата кобальта константа равновесия того же комплекса оказалась большей.

Если же в состав исходной соли входят анионы, которые могут прочно связываться с данным катионом, то при определении состава комплексов устанавливается заниженное число вводимых лигандов. Это объясняется образованием смешанных комплексов. Так, в частности при изучении системы $\text{MoOCl}_3\text{—NaNCSe—}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ было установлено существование комплексов $[\text{MoOCl}_3(\text{NCSe})]^{2-}$, а затем $[\text{MoOCl}_2(\text{NCSe})_3]^{2-}$ и $[\text{MoOCl}(\text{NCSe})_4]^{2-}$ ²⁴⁷.

В настоящее время установлено образование большого числа смешанных комплексов как в водных²⁴⁸, так и в неводных^{245–253} растворах. Во многих случаях образование смешанных комплексов протекает легче, чем однородных. Это связано, по-видимому, с некоторым выигрышем энергии вследствие возникновения несимметричной структуры, как это проявляется в комплексах платины в соответствии с принципом *транс-влияния*²⁵⁴. При образовании смешанных комплексов весьма существенную роль играет как взаимное влияние лигандов, так и природа растворителя. Здесь уместно отметить, что вследствие «химического симбиоза»²⁵⁵ BF_3 легче присоединяет молекулу $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ чем F^- ^{256, 257}.

Иногда пытаются объяснить термодинамическую выгодность смешанных комплексов на основе представлений о жестких и мягких кислотах и основаниях¹³. Исходя из правила Пирсона, следовало бы связи Be^{2+} , Al^{3+} с ацетат-ионом, как и связи протона с OH^- и F^- , признать ионными, а гидрид-ион должен легко соединяться с Hg^{2+} , в комплексах Cl^- должен вести себя подобно фторид-иону.

В действительности это не так. Для серебра, золота и ртути не характерно образование гидридов. Что же касается хлорид-иона, то он ведет себя подобно бромиду, иодиду и даже тиоцианату. Именно поэтому между ними возможно взаимное замещение с образованием смешанных комплексов^{248, 258, 259}.

Для циркония и гафния, например, смешанные комплексы типа $[\text{E}(\text{NCS})_2\text{Cl}_2(\text{Solv})_2]$ можно установить даже при кондуктометрическом изучении системы $\text{ECl}_4\text{—NaNCS—CH}_3\text{CN}$ ²⁶⁰ а $[\text{E}(\text{OH})_2(\text{NCS})_2(\text{Solv})_2]$ —при растирании $\text{E}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с NH_4NCS в присутствии трибутилфосфата или циклогексанона²⁶¹. Координационная природа этих соединений подтверждается ИК-спектрами.

Если не учитывать образование смешанных комплексов, то по результатам физико-химического исследования соответствующей системы можно прийти к выводу об образовании простейших комплексов. В действительности же в растворе всегда достигается координационное насыщение за счет эффекта смешивания.

В литературе^{135, 262–266} утвердилось мнение о ступенчатом комплексобразовании в растворе. При этом появление каждого нового комплек-

са связывают лишь с кинетическим фактором, т. е. со смещением равновесия, обусловленным увеличением концентрации лиганда. Однако этот подход правомерен лишь для малопрочных комплексов и то с учетом вхождения молекул растворителя в состав координационной сферы, когда энергии связи $E-L$ и $E-Solv$ близки. Если же $Q_{(E-L)} \gg Q_{(E-Solv)}$, уже при малых концентрациях лиганда могут образовываться однородные комплексы EL_n , где $n \gg 1$. При этом, как правило, образуются только комплексы, которым отвечает наибольшее снижение энергии Гиббса. Следовательно, при образовании прочных комплексов более существенным является термодинамический, а не кинетический, фактор. Так, при взаимодействии Cu^{2+} с аммиаком первые четыре молекулы NH_3 связываются с центральным атомом одинаково прочно, а уже пятая молекула присоединяется слабее¹³⁵. Этот факт хорошо объясняет теорема Яна — Теллера.

Учитывая, что внедрение новых лигандов в структуру комплекса вызывает его переформирование, укрепляющее одни и ослабляющее другие связи, вполне естественным является нарушение строгой последовательности усложнения комплексов по мере увеличения концентрации соответствующего лиганда. Именно поэтому при изучении неводных растворов часто наблюдается неприменимость метода Бьеррума¹³⁵. В общем виде этот метод дает как бы положительный результат, и зависимость (18а) в которой вместо $[Solv]$ берется концентрация ацидолиганда, имеет прерывистый ход с четко вычерченными горизонтальными ступеньками, указывающими на большую вероятность отдельных комплексов. Так, например, в системах $E(ClO_4)_2-NaNCSe-CH_3OH$ где $E=Co, Ni$, четко определяются лишь комплексы с $m=2; 4; 6$ ^{240, 241}.

Весьма любопытно, что в метаноле, где прочность селеноцианатных комплексов никеля невысока, функция образования имеет более равномерный ход, чем в ацетоне²⁴³. В случае кобальта на кривой образования и в метаноле вырисовываются ступеньки при $NCSe:Co^{2+}=2; 4; 6$ ²⁴⁰. Более четкие изгибы имеют место на кривой для ацетоновых растворов, где прочность комплексов выше.

В отличие от диметилформамидного раствора, в ацетонитриле уже при $Co^{2+}:NCSe=1:1$ появляется интенсивная полоса при 400 нм и слабовыраженная полоса при 630 нм²⁴³. На кривой образования Бьеррума отчетливо проявляются также только две ступени $\bar{n}=1$ и $\bar{n}=4$. В системе $PdCl_2-NaNCSe-DMFA$ наиболее четко устанавливается координационное число палладия 4 и 2. Последнее относится к смешанному комплексу $[PdCl_2(SeCN)_2]^{2-}$ ²⁶⁷.

Даже для системы $Hg(ClO_4)_2-NaI-Solv$, где $Solv$ — спирты, ацетонитрил и т. п., удается установить образование только HgI_2 и $[HgI_4]^{2-}$, которые термодинамически более выгодны, чем HgI^+ и HgI_3^- .

В диметилсульфоксиде ионы Fe^{3+} с CN^- образуют лишь $Fe(CN)_2^+$, $Fe(CN)_3$ и $Fe(CN)_4^-$ или, точнее, смешанные комплексы, а с фторид-ионом $[FeF_4(DMSO)_2]^-$ ²⁶⁸. Интересно, что в этих случаях нет комплексов с шестью ацидолигандами. Хлорид же кобальта в диметилацетамиде образует два комплекса: $[CoCl(DMAA)_5]^+$ и $[CoCl_3(DMAA)_3]^-$ ²⁶⁹.

При изучении систем ECl_4-KNCS в ацетонитриле и диметилформамиде методом Бьеррума удается обнаружить ряд комплексов вплоть до $[E(NCS)_8]^{4-}$ ²⁶⁰, однако далеко не все они равно-вероятны. Именно поэтому в изомольярных сериях растворов устанавливаются $E(NCS)_4$ в диметилформамиде и $[E(NCS)_6]^{2-}$ в ацетонитриле. Более высокая сольватирующая способность диметилформамида в одних и тех же условиях приводит к образованию комплексов с меньшим содержанием NCS-лигандов, чем в ацетонитриле. Казалось бы, $E(NCS)_4$ — комплексы про-

стые с координационным числом 4. Однако это не так, ибо из раствора выделяются $E(NCS)_4 \cdot 4DMFA$, где, согласно ИК-спектрам, NCS-группы и молекулы растворителя координационно связаны с атомом металла²⁶⁰.

Изучение неводных растворов позволило установить способность к координации ионов, которые в водных растворах обычно не дают комплексов. Так, в частности, нитрат-ион, ввиду гидратации в разбавленных водных растворах, практически не является лигандом. Только при высоких концентрациях NO_3^- наблюдается понижение потенциала свинцового электрода²⁷⁰. В ацетоне и даже в спиртах, которые хуже воды присоединяются к нитрат-иону, последний перестает быть индифферентным^{44, 60}. Из метанола можно получить координационное соединение $[K_2Pb(NO_2)_3NO_3]^{271}$, в котором нитрат-ион выступает в роли лиганда.

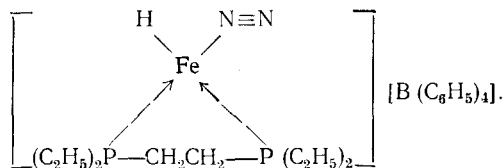
Учитывая, что во многих неводных растворах так называемые индифферентные анионы плохо отрываются от соответствующего комплексобразователя, для установления состава наиболее сложных анионных комплексов следует применять серии растворов с постоянной концентрацией исходной соли. Изучение изомольных серий во многих случаях приводит к установлению простейших комплексов, которые по существу являются смешанными^{267, 272, 273}. Спектрофотометрически в системе $PdCl_2-NaNCSe-DMFA$ при постоянной концентрации палладия и переменном содержании $NaNCSe$ обнаруживается комплекс $[Pd \cdot (SeCN)_4]^{2-}$, а в изомольной серии растворов лишь $[PdCl_2(SeCN)_2]^{2-}$ ²⁶⁷. Аналогичные результаты наблюдаются и для тиоцианата тория²⁷³.

Ценную информацию можно получить, изучая комплексообразование методом растворимости. В отличие от других методов, применение которых требует постоянной концентрации центрального атома, в этом случае от смеси к смеси изменяется содержание как лиганда, так и центрального атома. Поэтому для систем, в которых лиганд и центральный атом способны давать прочные связи, методом растворимости определяются комплексы с более низким соотношением компонентов, чем другими методами. Это правило^{220, 274, 275} получило подтверждение в большем числе опытов²⁷⁴⁻²⁸³. В то время как потенциометрически в метаноле обнаруживается анионный комплекс $[Pb(XCN)_6]^{4-}$ ^{274, 282}, методом растворимости обнаружен лишь $[Pb(XCN)_4]^{2-}$, где $X=S, Se$, а в ацетоне — $[Pb(XCN)_3]^{-}$ ^{277, 283}. В водно-ацетоновом растворе с концентрацией ацетона 7 моль/л потенциометрически при постоянной концентрации серебра обнаруживается $[Ag(SCN)_4]^{3-}$, а по данным метода растворимости в ацетоне преобладает $[Ag(SCN)_2]^{-}$ ²⁷⁷. Аналогичным образом ведут себя иодиды и селеноцианаты меди²⁷⁹, серебра²⁸⁰, палладия²⁶⁷, ртути(II)²⁸¹, свинца²⁸²⁻²⁸⁴.

IX. НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В ПРЕПАРАТИВНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Использование неводных растворов значительно расширило возможности неорганического синтеза в области металлоорганических соединений²⁸⁵⁻²⁸⁷, поликарбонилметаллов и их производных²⁸⁸, водородных соединений металлов и полуметаллов²⁸⁹⁻²⁹¹, неорганических солеобразных продуктов, весьма чувствительных к воде и кислороду воздуха^{292, 293}, соединений бора с органическими лигандами²⁹⁴, а также координационных соединений переходных металлов с молекулярным азотом²⁹⁵⁻²⁹⁷ и

CO_2 ²⁹⁸. Так, например, в ацетоне было получено соединение железа ²⁹⁴



Еще в начале нашего века была открыта реакция цикlopentadiена с металлическим калием в бензоле ²⁸⁵. Получение же NaC_5H_5 осуществлено лишь спустя 50 лет из ДМФА, ТГФ и 1,2-диметоксиэтана. Посредством обменных реакций NaC_5H_5 с галогенидами металлов в тетрагидрофуране или других подобных растворителях были синтезированы так называемые сэндвичевые соединения переходных металлов ³⁰⁰, а затем и смешанные соединения, как например, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$ ³⁰¹. Проведение реакций поликарбонилметаллов с галогенидами ³⁰², изонитрилами ^{281, 300}, аминами, цианидами ^{303, 304} позволило получить многие координационные соединения смешанного типа.

Так как вопросу синтеза упомянутых выше и других соединений посвящено несколько обзоров, имеет смысл остановиться лишь на общих закономерностях получения и кристаллизации координационных соединений из неводных сред с учетом сольватационных эффектов. Так, в частности, только потому, что ион лития способен сольватироваться диэтиловым эфиром, в его присутствии диборан с LiH образует LiBH_4 , а с NaNH_2 не взаимодействует ³⁰⁵.

Получены интересные данные по синтезу координационных соединений на основе боранов ³⁰⁶⁻³⁰⁸. Так, диборан в эфире с амальгамой натрия образует триборанид NaB_3H_8 (вместе с тетрагидроборатом натрия), а тетраборан с аммиаком дает $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2][\text{B}_3\text{H}_8]$ и $[\text{H}_3\text{NB}_3\text{H}_7]$ ³⁰⁶, и с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PB}_3\text{H}_7]$. Растворители с большей донорной функцией, чем эфир, вызывают разрушение триборанного скелета ^{308, 309}.

Второе, не менее важное, обстоятельство касается структуры растворов, в которых ведется синтез. В то время, как растворение солей в воде в первый момент сводится к образованию гидратов катионов и анионов в пределах структуры воды, большинство даже разбавленных неводных систем представляет собой сочетание смешанных сольваток комплексов, когда ближайшее окружение катиона состоит не только из молекул растворителя, но и из анионов соли, выступающих в роли лигандов.

При повышенной концентрации неводного раствора его структура в зависимости от сольватирующей природы растворителя все более и более приближается к структуре соответствующего кристаллосольвата или чистого растворенного вещества. Если в данном растворе молекулы растворителя не очень прочно связываются с ионами соли, введение другого растворителя такой же сольватирующей способности, но образующего водородные или дипольные связи с первым, может привести к образованию кристаллов соли, не содержащих молекул растворителя. Это очень важно для получения безводных солей типа нитратов, перхлоратов и других, кристаллогидраты которых при нагревании подтверждены гидролитическому разложению.

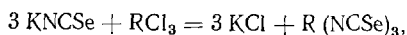
При концентрировании растворов солей в растворителях, обладающих высокой донорной функцией (ДМСО, ДМФА и т. п.), образованию кристаллических структур предшествует проявление сравнительно слабых сил взаимодействия анионов с молекулами сольватного окружения или же электростатическое притяжение их к сольватированному катиону. Из такого раствора должны получаться кристаллосольваты со срав-

нительно большим (в случае слабокоординирующихся анионов) или меньшим (если анионы дают довольно прочные координационные связи) содержанием молекул растворителя. Так, например, нитраты и перхлораты меди, кобальта, цинка, алюминия, галлия, индия и многих других металлов кристаллизуются в виде $MB_n \cdot 6 \text{ Solv}$, как например, $Al(ClO_4)_3 \cdot 6 \text{ ДМФА}^{188}$, а галогениды, тиоцианаты, селеноцианаты этих металлов образуют кристаллы $MB_2 \cdot 4 \text{ Solv}^{221, 224}$ и $ML_3 \cdot 3 \text{ Solv}$, $CuCl_2 \cdot 2 \text{ Solv}^{222}$. Подобного типа кристаллосольваты образуют из среды растворителя с меньшей донорной активностью также нитраты и даже перхлораты: $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CH_3CN$, $Sn(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 2CH_3CN^{311}$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN^{312}$.

Для галогенидов, тиоцианатов, селеноцианатов, в отличие от перхлоратов, с увеличением концентрации раствора происходит более заметное замещение молекул растворителя в сольватной оболочке катиона анионами. Такая совместная упорядоченность ионов и молекул растворителя с повышением концентрации завершается выделением из раствора кристаллосольватов с пониженным содержанием растворителя, как например, $CdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2CO^{313}$, $InBr_3 \cdot 3N_2H_4^{314}$, $ZnPy_2(NCSe)_2^{315}$, $Co(NCS)_2 \cdot 3N_2H_4^{316}$, $Sn(NCO)_2 \cdot 2C_4H_8O_2^{316}$. Если растворитель с высокой σ -донорной функцией задерживает кристаллизацию, то активные ацидолиганды легко входят во внутреннюю сферу и поэтому образуют кристаллы с малым содержанием растворителя: $SbCl_3 \cdot CH_3COOH^{317}$, $SnBr_4 \cdot CH_3COOH^{318}$, $In(NCS)_3 \cdot 0,5 CH_3CN^{225}$, $Sn(NCS)_2 \cdot OP(C_6H_5)_3^{319}$, $Ga \cdot (NCO)_3 \cdot TGF^{316}$, $MoOCl_3 \cdot 2TGF^{310}$.

В случае сильного связывания аниона с катионом может произойти полное вытеснение молекул растворителя анионами. Тогда структурой кристаллизации становится ближняя упорядоченность с участием десольватированных ионов, что наблюдается при образовании твердой фазы в эфирном растворе HgI_2 или $Hg(OCN)_2^{99}$, в формамидном растворе $PbCl_2^{320}$. Хлорид калия кристаллизуется из диметилформамида в простом виде, а $MgCl_2$ — с четырьмя молекулами растворителя¹³¹. Следовательно, задерживающее влияние растворителя на кристаллизацию регулируется как силой связи его молекул с ионами, так и действием межионных сил. Правильно подбирая растворитель, нетрудно осуществить синтез многих неустойчивых в присутствии воды простых и координационных соединений, как например, селеноцианатов^{216, 217, 321–326}, цианатов^{327–330}, смешанных координационных соединений, содержащих в своем составе по два или больше различных лигандов^{327–336}.

Поскольку введение смешивающегося с водой неводного растворителя ослабляет гидролиз, то для некоторых металлов уже в смешанных растворах можно заметно повысить стабильность легко разлагающихся соединений. Влияние неводного растворителя более ощутимо там, где связь $E-L$ менее прочна и с ней заметно конкурирует гидратация центрального иона. Именно поэтому из неводных или даже водно-неводных систем можно выделить неустойчивые в воде изотиоцианаты, цианаты и особенно селеноцианаты переходных металлов, а также алюминия, галлия, висмута и т. п. В случае РЗЭ использование неводных растворителей позволяет предотвратить разложение селеноцианат-иона. Однако при этом не устраняется сольватация катионов. Чтобы ослабить действие последней и ускорить выделение соответствующих соединений, целесообразно применение хелатного эффекта. Так, в частности, в ряде растворителей можно осуществить реакции



где $R = Sc, Y$, лантаноиды. Однако $R(NCSe)_3$ после отделения KCl прак-

тически нельзя выкристаллизовать в силу повышенной прочности комплексов $[R(\text{Solv})_n]^{34}$. Если в такой раствор ввести 2,2'-дипиридил (dipy), 1,10-фенантролин (phen), диантипирилметан (dant), то сразу выделяют соединения типа $[R(\text{NCSe})_3(\text{dipy})_2]$, $[R(\text{NCSe})(\text{dant})_4](\text{NCSe})_2$, $[R(\text{NCSe})_3(\text{phen})_3]^{325-327}$.

На том же принципе основывается синтез селеноцианатов циркония гафния $[E(\text{NCSe})_4(\text{dipy})_2]$ из ацетонитрила³²¹, тиоцианатов $R(\text{NCS})_2\text{Ox} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ³³⁴ из метанола, MB_2Ox ^{335, 336}, где $\text{B}=\text{NO}_2^-$, NO_3^- , Cl^- , NCS^- , ClO_4^- , $\text{R}=\text{PЗЭ}$, Al , Ga , Ox -остаток 8-оксихинолина.

Для катионов, которые образуют менее прочные сольваток комплексы, чем PЗЭ , уже из ацетонового³²⁶⁻³³¹, метанольного, ацетондиоксанового, а то и водно-метанольного³³² растворов можно получить многие селеноцианаты и смешанные координационные соединения $\text{Kat}_n[E(\text{NCX})_m\text{B}_l]$, где $\text{X}=\text{O}$, S , Se , $\text{B}=\text{Br}$, I , Py , Kat -одновалентные катионы.

Если в метаноле провести обменную реакцию между ECl_n и AgNCO , отделить AgCl , то с использованием хелатного эффекта можно получить $[\text{In}(\text{NCO})_3\text{phen}]$, $[\text{In}(\text{NCO})_3\text{dipy}]$, $[\text{In}(\text{phen})_3](\text{NCO})_3$ ³²⁹, а также $[E(\text{NCO})_2(\text{phen})_2]$, $[E(\text{NCO})_2(\text{dipy})_2]$ ^{332, 333}, где $\text{E}=\text{Mn}$, Co , Ni , Zn , Cu . При прилипании крупного внешнего сферного катиона в метанольный раствор $\text{In}(\text{NCO})_3$ образуется $\text{Kat}[\text{In}(\text{NCO})_4]$ ³²⁴. Из диметилформамида можно получить $\text{K}_n[\text{Pb}(\text{NCO})_{n+2}]$ и $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{NCO})_2(\text{NCS})_2]$ ³³⁷, где $n=1, 2, 3$.

Из ацетонового раствора при взаимодействии $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ с AgNCO было получено соединение $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NCO})_2]_2\text{O}$, а при пропускании газообразного HNCO в указанный раствор хлорида бис-циклопентаденилоциркония образуется $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NCO})_2]$ ³³⁸. Последнее соединение, а также $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NCS})_2]$, могут быть получены и посредством обменных реакций $\text{ZrCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с AgNCO или AgSCN , но из дихлорэтана³³⁹. В последнем случае стабилизация цианата циркония достигается за счет сэндвичевого хелатирования. Любопытно, что в ацетоне HOx с ThCl_4 дает лишь продукты присоединения $\text{ThCl}_4 \cdot m\text{HOx}$, где $m=1, 2, 4, 6$, с разными координационными числами. По ИК-спектрам в этих соединениях не связанный HOx не обнаруживается; его присоединение осуществляется посредством азота. Если же приготовить раствор $\text{Th}(\text{NCS})_4$ в том же растворителе и к нему прилить ацетоновый раствор HOx , то выделяется соединение иного состава $[\text{Th}(\text{NCS})_n(\text{Ox})_{4-n}] \cdot n\text{HOx}$ ³⁴⁰.

В зависимости от природы растворителя одни и те же исходные вещества по-разному взаимодействуют между собой. Так, например, $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ с $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{N}(\text{CN})_2$ или $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{N}(\text{CN})_2$, взятые в соотношении 1:2, образуют в метаноле $(\text{Kat})_2[\text{Ni}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{NCS})_2]$, а в ацетоне образуются $(\text{Kat})[\text{Ni}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_3]$ и $(\text{Kat})_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$ ³⁴¹.

При взаимодействии же $\text{Co}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2$ с $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{NCS}$ в ацетоне образуется $(\text{Kat})_2[\text{Co}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{NCS})_2]$, а в метаноле $(\text{Kat})_2[\text{Co} \cdot \{\text{N}(\text{CN})_2\}(\text{NCS})_3]$ и тетрацианокобальтит-2³⁴².

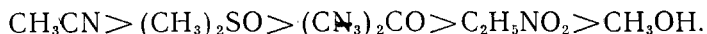
Заслуживает особого внимания влияние природы растворителя на структуру образующихся соединений²¹⁸. Так, в частности, одни и те же исходные вещества KNCO и AgNCO при взаимодействии в ДМФА образуют $\text{K}[\text{Ag}(\text{NCO})_2]$, а в ацетоне — дифульминарентит калия $\text{K}[\text{Ag} \cdot (\text{CNO})_2]$, т. е. соединение иной структуры³⁴³.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное развитие промышленности и вызванное этим снижение нормы пресной воды на душу населения стимулирует переход химии на безводную основу³⁴⁴. Уже сейчас весьма актуальным является проведе-

ние твердофазных реакций, использование расплавленных солевых систем, как например получение моносилана из SiCl_4 и LiH в эвтектике KCl—LiCl ³⁴⁵, и других растворов для осуществления различных химических процессов с последующей регенерацией растворителей.

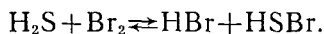
По сравнению с водой, во многих неводных растворителях коренным образом меняется характер химического превращения⁵⁰, свойства различных веществ^{223, 239}. Так, растворимость галогенидов серебра в жидком аммиаке, ацетонитриле, ДМСО, пиридине значительно выше, чем в воде. Определение произведения растворимости³⁴⁶ показало, что растворяющая способность растворителей по отношению к AgCl , AgBr и AgI понижается в ряду.



Интересно, что этот ряд не согласуется с порядком изменения донорных чисел растворителей (см. табл. 4). Это очень важно как для решения препаративных задач (например, получение безводных солей³⁴⁷), так и в связи с применением некоторых нерастворимых в воде соединений в гомогенном катализе.

В определении влияния растворителя на соответствующие процессы наиболее существенным, по сравнению с другими факторами, является его донорная (акцепторная) активность, которая однако может меняться в зависимости от природы растворимых веществ. Чем выше эта характеристика, тем труднее происходит взаимодействие комплексообразователя с другими лигандами и легче образуются смешанные сольваток комплексы. При наличии двух разных ацидолигандов смешанные комплексы с их участием обычно легче образуются в среде растворителей, обладающих меньшей донорной способностью. Следовательно, в зависимости от последней в среде разных растворителей по-разному должен изменяться состав комплексов данного центрального атома с одними и теми же лигандами.

Заслуживает внимания влияние растворителя на окислительно-восстановительные реакции. Так, бром с сероводородом в присутствии воды выделяет серу, а в хлороформе — тиогипобромитную кислоту³⁴⁸:



Это связано с различной сольватацией и, следовательно, диссоциацией соответствующих соединений в разных растворах (как и различное поведение PCl_5 в ацетонитриле, нитрометане, нитробензоле, с одной стороны, и в бензоле, четыреххлористом углероде — с другой²⁴⁶). Именно благодаря своеобразному влиянию среды удалось получить многие, на первый взгляд необычные, координационные соединения, в том числе с нулевой и отрицательной степенью окисления центрального атома металла^{349, 350}. В присутствии хлорида алюминия расплавленный хлорид висмута восстанавливается в соответствии с уравнением



Краснокоричневая соль висмута имеет температуру плавления 253° ³⁵¹. Аналогичным образом были получены соли одновалентных галлия и кадмия.

Ввиду повышения специфичности реакций при замене воды на другие растворители, многие растворы все больше и больше используются не только в синтезе, но и в титриметрическом анализе^{352—354}. При этом чаще всего приходится иметь дело с реакциями комплексообразования.

Изучение реакции комплексообразования в неводных растворах позволило значительно расширить круг этих реакций^{355—358}, поставить, а

отчасти и решить, ряд новых проблем. В связи с этим весьма важным является поиск объективной характеристики растворителя, пользуясь которой можно было бы более полно, чем это делается сейчас, предсказывать и его растворяющую способность по отношению к различным веществам, влияние его на протекание реакции комплексообразования, и возможность осуществления синтеза новых соединений.

С учетом σ -донорной и π -акцепторной активности растворителей, а также способности различных лигандов координироваться возле атомов соответствующих металлов можно предсказать растворение многих веществ, как например, оксидов, сульфидов, селенидов и даже металлов, которые обычно считаются абсолютно нерастворимыми в воде, спиртах, кетонах и других подобных жидкостях, в ряде жидких многокомпонентных систем при обычных условиях. Этот вопрос представляет большой интерес как с теоретической, так и практической точек зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Samelson, A. Lompicki, V. A. Brophy, C. B. Brecher, J. Chem. Phys., 40, 2547 (1964).
2. H. Samelson, A. Lompicki, C. B. Brecher, J. chim. phys. phys.-chim. biol., 64, 173 (1967).
3. И. М. Батяев, Успехи химии, 40, 1930 (1971).
4. A. Heller, J. Am. Chem. Soc., 89, 167 (1967).
5. W. L. Jolly, J. Chem. Educ., 44, 304 (1967).
6. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 55.
7. Р. С. Драго, К. Ф. Пурсел, Сб. Неводные растворители, «Химия», М., 1971, стр. 201.
8. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов. Гостеххимиздат, М.—Л., 1941.
9. В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, Ж. физ. химии, 22, 243 (1948).
10. В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, Там же, 22, 1256 (1948).
11. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Госиздат, тех.-теор. лит., М., 1956.
12. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Solubility on Nonelectrolytes, Doven Publications, Inc., N. Y., 1964.
13. Р. Дж. Пирсон, Успехи химии, 40, 1272 (1971).
14. И. Ф. Шредер, Горный журнал, 4, 272 (1890).
15. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль, ДАН, 74, 91 (1950).
16. Н. А. Измайлов, В. Н. Измайлова, Ж. физ. химии, 29, 1050 (1955).
17. M. Born, Z. Phys., 1, 45 (1920).
18. M. Evans, Trans. Faraday Soc., 34, 49 (1938).
19. W. Latimer, J. Chem. Phys., 39, 90 (1955).
20. K. Leidler, Proc. Roy. Soc. (London), A241, 80 (1957).
21. Я. И. Турьян, Ж. неорган. химии, 1, 2337 (1956).
22. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 27, 26 (1953).
23. Дж. Бернал, Р. Фаулер, Успехи физич. наук, 14, 586 (1934).
24. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, Ж. общ. химии, 36, 941 (1957).
25. F. Kleinberg, W. F. Argersinger, E. Griswold, Inorganic chemistry, Boston, Heath, 1960.
26. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, «Химия», М., 1969, стр. 360.
27. F. A. Cotton, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 82, 2979 (1960).
28. А. М. Голуб, Т. П. Лишко, Ж. неорган. химии, 19, 2366 (1974).
29. M. Karsulin, T. Markovic, Intern. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinetic., 1957, 282.
30. В. А. Плесков, Ж. физ. химии, 22, 352 (1948).
31. О. К. Кудра, Н. И. Тернонкая, Укр. хим. ж., 27, 613 (1961).
32. J. Gazo, Chem. zvesti, 10, 612 (1956).
33. E. Wertiporoch, Ber., 64, 1369 (1931).
34. E. Lloyd, J. Chem. Soc., 1928, 644.
35. M. Etard, Ann. chim. phys., 2, 564 (1894).
36. Солевые системы, Справ., т. 4, «Химия», М., (1964).
37. Ф. К. Андриюшенко, К. Г. Парфенов, О. А. Скотин, Электрохимия, 2, 741 (1966).
38. P. R. Chand, B. R. Sreenathan, S. L. Chadha, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1225 (1966).
39. R. P. Bell, J. Chem. Soc., 1933, 16, 186, 342.
40. A. Naumann, Ber., 37, 3600 (1904).

41. J. Schroeder, Z. anorg. Chem., 44, 1 (1905).
42. C. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 35, 658 (1913).
43. G. Jander, Naturwissenschaften, 26, 779 (1938).
44. Л. Одрит, Я. Клейнберг, Неводные растворители, ИЛ, М., 1955.
45. В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров, Справочник по растворимости, т. I, Изд-во АН СССР, Л., 1961—1963; т. III, «Наука», Л., 1969—1970.
46. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 1959.
47. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, «Мир», М., 1966, стр. 410.
48. R. Varet, C. r., 112, 390 (1891).
49. Л. Одрит, Б. Огг, Химия гидразина, ИЛ, М., 1954.
50. G. Jander, Die Chemie in wasserähnliche Lösungsmitteln, Kap. V, Springer, Berlin, 1949.
51. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», М., 1971.
52. Г. А. Катаев, Б. А. Куликов, Сб. Вопросы химической кинетики, реакционной способности вещества, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1962.
53. Д. И. Рябчиков, Е. К. Гольбрайх, Аналитическая химия тория, Академиздат, М., 1960.
54. E. Soderbäck, Acta Chem. Scand., 11, 1622 (1957).
55. А. М. Голуб, Ау Ван Лонг, Ж. прикл. химии, 45, 1776 (1972).
56. Ю. А. Золотов, Экстракция внутрикомплексных соединений, «Наука», М., 1968.
57. Н. А. Турова, Н. С. Кедрова, К. Н. Семененко, А. В. Новоселова, Ж. неорг. химии, 9, 905 (1964).
58. C. C. Addison, G. Jander, H. Spandau, Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Vol. 1, Part 1, Braunschweig — N. Y. — London, 1966.
59. H. S. Isbin, K. A. Kobe, J. Am. Chem. Soc., 67, 464 (1945).
60. P. Walden, E. J. Birr, Z. phys. Chem., 144, 269 (1929).
61. F. Fairbrother, J. E. Nixon, H. Prophet, J. Less — Common Metals, 9, 434 (1965).
62. А. М. Голуб, А. М. Сыч, Изв. АН Латв. ССР, Серия химии, 1962, 647.
63. D. Kepert, R. Nyholm, J. Chem. Soc., 1965, 2871.
64. Н. А. Шека, Б. А. Войтович, Ж. неорг. химии, 2, 676 (1957).
65. R. C. Paul, R. Kumar, K. S. Dhindsa, S. P. Narula, S. C. Ahluwalia, Indian J. Chem., 6, 641, (1968).
66. E. M. Larsen, L. V. E. Trevorow, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 254 (1956).
67. G. S. Rao, Z. anorg. allgem. Chem., 304, 351 (1960).
68. W. M. Graven, R. V. Peterson, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1743 (1969).
69. У. Б. Блюменталь, Химия циркония, ИЛ, М., 1963.
70. D. C. Bradley, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1951, 280.
71. C. R. Simmons, R. S. Hansen, J. Phys. Chem., 59, 1072 (1955).
72. J. F. Hinton, E. S. Amis, Chem. Rev., 71, 627 (1971).
73. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Химтеоретиздат, М., 1951.
74. Б. Е. Кануэй, Дж. Бокрис, Некоторые проблемы современной электрохимии, ИЛ, М., 1958.
75. В. И. Кондратьев, Н. Д. Соколов, Ж. физ. химии, 29, 1265 (1955).
76. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, М., 1957.
77. O. Hassel, H. Kope, Acta Chem. Scand., 15, 407 (1961).
78. J. M. Kolthoff, F. G. Thomas, J. Electrochem. Soc., 111, 1065 (1964).
79. H. L. Schläfer, H. W. Wille, Z. anorg. allg. Chem., 340, 40 (1965).
80. C. H. Langford, P. O. Langford, Inorg. Chem., 1, 184 (1962).
81. А. М. Голуб, Наукові записки Київськ. ун-ту, 16, вип. 25, 13 (1957).
82. К. П. Мищенко, М. Л. Ключева, Теор. эксп. хим., 1, 201 (1965).
83. К. П. Мищенко, В. В. Субботина, С. Крумгальз, Там же, 5, 268 (1969).
84. Э. П. Просвирякова, К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Там же, 5, 129 (1969).
85. А. Дж. Паркер, Успехи химии, 32, 1270 (1963).
86. J. Miller, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., 83, 117 (1961).
87. J. E. Prue, P. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc., 57, 1795 (1961).
88. A. D. Buckinham, Discuss. Faraday Soc., 24, 151 (1957).
89. С. И. Андреев, М. Ф. Смирнова, Ж. неорг. химии, 11, 2226 (1966).
90. В. И. Головорушкин, А. М. Голуб, А. К. Дорош, А. Ф. Скрыщевский, В. Я. Прошко, XI Всесоюзн. совещ. по химии комплексных соединений, Тезисы докл. Алма-Ата, 1973, стр. 235, 236.
91. Б. С. Крумгальз, Теор. эксп. хим., 8, 817 (1972).
92. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, Укр. хим. ж., 29, 59 (1963).
93. А. М. Голуб, А. А. Баран, Ж. структ. химии, 2, 671 (1961).
94. А. М. Голуб, В. А. Калибачук, В. С. Куц, Ж. неорг. химии, 12, 2983 (1967).
95. А. М. Голуб, ДАН, 120, 1255 (1968).

96. M. Agermann, H. H. Andersson, J. Lindquist, M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 4777 (1958).
97. P. Kebarle, *Chem. Canad. J.*, **20**, 42 (1968).
98. А. В. Корякин, А. В. Петров, Ю. П. Герлит, М. Е. Зубрилина, *Теор. эксп. хим.*, **2**, 494 (1966).
99. D. G. Holan, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, **4**, 954 (1965).
100. F. Gaizer, M. T. Beck, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 21 (1967).
101. P. Walden, *Elektrochemie nichtwässerigen Lösungen*, Leipzig, 1924.
102. R. A. Walton, *Quart. Rev.*, **19**, 126 (1965).
103. D. C. Luehrs, K. Abate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 551 (1968).
104. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
105. G. Kortüm, H. Walz, *Z. Elektrochem.*, **57**, 73 (1953).
106. H. Tsubomura, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1960).
107. Л. Остерхоф, Сб. Современная химия, ч. 1: «Мир», 1968, стр. 143.
108. M. Tamres, S. M. Brandon, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2134 (1960).
109. А. М. Голуб, I Всесоюз. научн. конф. по исследованию неорганических соединений в неводных растворах, Тезисы докл. Изд-во Киевск. ун-та, Киев, 1970.
110. R. S. Drago, K. F. Purcell, *Prog. Inorg. Chem.*, **6**, 271 (1964).
111. M. Linhard, M. Stephan, *Z. phys. Chem.*, **A163**, 185 (1933).
112. M. Linhard, M. Stephan, Там же, **A167**, 87 (1937).
113. А. А. Левиц, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Успехи химии*, **38**, 217 (1969).
114. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, *ДАН СССР*, **134**, 1390 (1960).
115. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, Р. Гашпар, *Томашин-Лентеи*, *Acta phys. Acad. scient. hung.*, **13**, 203 (1961); *РЖХим.*, 1962, 15Б6.
116. Ю. А. Кругляк, Уч. записки Харьк. ун-та, **133**, 179 (1963).
117. R. E. Burton, J. Daly, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1281 (1970).
118. H. Lischka, T. Plessner, P. Schuster, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 263 (1970).
119. G. H. F. Diercksen, W. P. Kraemer, *Theor. Chim. Acta*, **23**, 393 (1972).
120. W. P. Kraemer, G. H. F. Diercksen, Там же, **23**, 396 (1972).
121. R. E. Burton, J. Daly, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1219 (1971).
122. Д. А. Жоголев, Ю. А. Кругляк, Б. Х. Бунятян, И. В. Матяш, *Теор. эксп. химия*, **8**, 745 (1972).
123. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2872 (1962).
124. J. Chatt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 515 (1958).
125. J. E. Prue, *Ionic Equilibria*, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 97.
126. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 884 (1955).
127. В. Гутман, Материалы XVII Междунар. конгресса по теоретической и прикладной химии в Мюнхене, ИЛ, М., 1963.
128. А. М. Голуб, В. И. Головорушкин, *Изв. ВУЗов СССР, Химия и химическая технология*, **10**, 754 (1967).
129. А. М. Голуб, В. И. Головорушкин, С. И. Муха, Там же, **13**, 1441 (1970).
130. А. М. Голуб, В. И. Головорушкин, Там же, **10**, 754 (1967).
131. В. И. Головорушкин, Канд. дисс., Университет, Киев, 1971.
132. А. М. Голуб, В. И. Головорушкин, *Укр. хим. ж.*, **34**, 1207 (1968).
133. Фам Ван Ча, В. М. Самойленко, Там же, **37**, 626 (1971).
134. R. F. Pasternak, R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, **4**, 1171 (1965).
135. J. Bjerrum, *Metall Ammine Formation in Aqueous Solution*, Copenhagen, 1957.
136. А. М. Голуб, В. И. Головорушкин, А. Ф. Скрыщевский, А. К. Дорош, II Научная конф. по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Тезисы докл., М., 1971, стр. 39.
137. А. М. Голуб, В. И. Головорушкин, А. К. Дорош, А. Ф. Скрыщевский, В. Я. Прошко, *Ж. структ. химии*, **15**, 14 (1974).
138. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, С. А. Никитина, *Радиохимия*, **5**, 139 (1963).
139. L. I. Katzin, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5455 (1950).
140. L. I. Katzin, E. Gebert, Там же, **72**, 5464 (1950).
141. А. К. Бабко, Л. Л. Шевченко, *ДАН УССР*, **9**, 970 (1958).
142. Н. С. Поминов, *Ж. физ. химии*, **31**, 2184 (1957).
143. И. Н. Антипова-Карагаева, Э. Е. Вайнштейн, *Ж. неорг. химии*, **6**, 816 (1961).
144. А. Зайдель, В. Ротштейн, *ДАН СССР*, **57**, 587 (1947).
145. В. Ротштейн, Там же, **71**, 335 (1950).
146. Н. С. Поминов, *Ж. физ. химии*, **31**, 1926 (1957).
147. Н. К. Давиденко, Л. Н. Лугина, *Ж. неорг. химии*, **13**, 980 (1968).
148. J. Bjerrum, H. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 961 (1953).
149. L. O. Morgan, A. W. Nolle, *J. Chem. Phys.*, **31**, 365 (1959).
150. L. O. Morgan, Там же, **38**, 2788 (1963).
151. K. Bukietunská, B. Jezowska-Trzebiatowska, B. Keller, J. Legendziewicz, *Roczn. Chem.*, **42**, 421 (1968).
152. A. Kemula, R. Iwamoto, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1335 (1968).
153. Е. Я. Горенбейн, *Ж. общ. химии*, **24**, 1710 (1954).

154. Е. Я. Горенбейн, А. Г. Пономаренко, Ж. неорг. химии, 6, 1928 (1961).
155. R. E. Van Dyke, T. S. Harrison, J. Am. Chem. Soc., 73, 402 (1951).
156. R. E. Van Dyke, H. E. Crawford, Там же, 73, 2018 (1951).
157. В. В. Удовенко, Изв. СФХА, 17, 101 (1949).
158. В. В. Удовенко, С. Ф. Бабак, Ж. общ. химии, 17, 655 (1947).
159. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, Изв. СФХА, 18, 802 (1948).
160. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, Там же, 19, 314 (1949).
161. Н. А. Измайлов, Ж. общ. химии, 25, 1070 (1951).
162. Н. А. Измайлов, Там же, 27, 807 (1953).
163. Е. Я. Горенбейн, Ж. неорг. химии, 4, 1643 (1959).
164. E. Ross, R. E. Van Dyke, J. Am. Chem. Soc., 73, 398 (1951).
165. А. М. Голуб, Фам Ван Ча, В. М. Самойленко, Ж. физ. химии, 44, 2779 (1970).
166. R. L. Harris, R. E. Wood, U. R. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 73, 3151 (1951).
167. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, Ж. неорг. химии, 6, 2098 (1961).
168. E. R. Nightingale, J. Phys. Chem., 63, 1381 (1959).
169. M. Della Monica, L. Senatore, Там же, 74, 205 (1970).
170. А. М. Голуб, IV Укр. совещание по неорганической химии, Тезисы докл., К., 1960, стр. 61.
171. А. М. Голуб, Канд. дисс., Университет, Киев, 1951.
172. А. М. Голуб, Укр. хим. ж., 19, 205 (1953).
173. А. М. Голуб, Докт. дисс., ИОНХ, М., 1961.
174. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, Ж. неорг. химии, 10, 328 (1965).
175. А. И. Ривкин, ДАН СССР, 117, 448 (1958).
176. Д. Робертс, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1961.
177. П. А. Загорец, В. И. Ермаков, А. П. Грунау, Ж. физ. химии, 37, 2155 (1963).
178. G. W. Brody, J. Chem. Phys., 33, 1079 (1960).
179. J. Rauben, D. Fiat, Israel. J. Chem., 4, 54 (1966).
180. J. F. Hinton, E. S. Amis, Chem. Rev., 67, 367 (1967).
181. M. Saunders, J. B. Hunc, J. Chem. Phys., 29, 253 (1958).
182. W. B. Lewis, J. A. Jackson, J. F. Lemons, H. Taube, Там же, 36, 694 (1962).
183. T. J. Swift, H. H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 89, 3988 (1967).
184. J. H. Swinehart, H. Taube, J. Chem. Phys., 37, 1579 (1962).
185. S. Nakamura, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., 89, 1765 (1967).
186. К. Б. Яцимирский, В. А. Бидзиля, Н. К. Давиденко, ДАН СССР, 202, 1379 (1972).
187. В. W. Maxey, A. I. Porov, J. Am. Chem. Soc., 90, 4470 (1968).
188. W. G. Mowius, N. A. Matwiyoff, Inorg. Chem., 6, 847 (1967).
189. N. Bloembergen, L. O. Morgan, J. Chem. Phys., 34, 842 (1961).
190. N. Matwiyoff, S. Hooker, Inorg. Chem., 6, 1127 (1967).
191. И. С. Перельгин, Укр. физ. ж., 9, 497 (1964).
192. В. W. Maxey, A. I. Porov, J. Am. Chem. Soc., 89, 2230 (1967).
193. В. И. Данилов, Структура и кристаллизация жидкостей, Изд-во АН УССР, Киев, 1956.
194. А. З. Голик, А. К. Дорош, А. Ф. Скрыщевский, П. П. Чолпан, Укр. физ. ж., 11, 79 (1966).
195. А. К. Дорош, А. Ф. Скрыщевский, Ж. структ. химии, 5, 911 (1964).
196. А. Ф. Скрыщевский, Рентгенография жидкостей, Изд-во Киевск. ун-та, К., 1966.
197. А. М. Голуб, Т. П. Лишко, VII Укр. конф. по неорганической химии, Тезисы докл., Одесса, 1971, стр. 11.
198. Г. В. Цинцадзе, Ж. неорг. химии, 16, 1160 (1971).
199. И. И. Антипова-Каратаева, Ю. И. Куценко, Там же, 9, 615 (1964).
200. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, Укр. хим. ж., 29, 789 (1963).
201. П. К. Мигаль, Н. Х. Гринберг, Ж. неорг. химии, 7, 1309 (1962).
202. W. Gerrad, M. F. Lappert, J. W. Wallis, J. Chem. Soc., 1960, 2178.
203. И. И. Антипова-Каратаева, Н. Н. Ржевская, Ж. неорг. химии, 17, 1650 (1972).
204. E. Segal, C. Vasile, Anal. Univers. Bucuresti, Ser. St. Nat. Chimie, 15, 17 (1966).
205. A. Fratiello, R. E. Lee, D. P. Miller, V. M. Nishid, Molecul. Phys., 13, 349 (1967).
206. Н. А. Измайлов, ДАН СССР, 149, 884 (1963).
207. А. Е. Маковецкий, ЖРХО, 40, 752 (1908).
208. Е. К. Макарова, И. С. Поминов, Укр. физ. ж., 12, 239 (1967).
209. J. Lindquist, M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 14, 453 (1960).
210. V. Gutmann, E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 257 (1966).
211. А. М. Голуб, Т. П. Лишко, XV Междунар. конф. по координационной химии, Тезисы докл., М., 1973, стр. 392.
212. Л. В. Сурпина, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Ж. неорг. химии, 18, 2853 (1973).
213. P. Walden, L. F. Audrieth, E. J. Birr, Z. phys. Chem., A160, 337 (1932).
214. W. F. Luder, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 69, 2481 (1947).
215. D. S. Burgess, C. A. Kraus, Там же, 70, 706 (1948).
216. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Успехи химии, 34, 2098 (1965).
217. А. М. Голуб, В. А. Калибачук, Ж. неорг. химии, 12, 2370 (1967).

218. J. L. Burmeister, R. L. Hassel, R. J. Phelan, *Inorg. Chem.*, **10**, 2032 (1971).
219. Л. В. Сурпина, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, *Ж. общ. химии*, **41**, 1420 (1971).
220. А. М. Голуб, *Шорічник Київськ. ун-ту за 1956 р.*, Изд-во Киевск. ун-та, 1957, стр. 578, Научные доклады Высшей школы, Химия и химтехнология, 1958, 685.
221. В. В. Скопенко, А. И. Брусиловец, *Укр. хим. ж.*, **30**, 24 (1964).
222. V. Gutmann, G. Hampel, J. R. Masaguer, *Monatsh. Chem.*, **94**, 822 (1963).
223. А. М. Голуб, В. В. Трачевский, Н. В. Улько, Н. Д. Самовская, *Ж. неорг. химии*, **20**, 2704 (1975).
224. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, *Укр. хим. ж.*, **29**, 590 (1963).
225. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, Там же, **29**, 472 (1963).
226. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, Там же, **29**, 789 (1963).
227. Я. И. Турьян, *Ж. неорг. химии*, **4**, 813 (1959).
228. Я. И. Турьян, Н. Г. Чеботарь, Там же, **4**, 599 (1959).
229. H. M. N. H. Irving, *Chem. Soc. Spec. Publ.*, № 13, 13 (1959).
230. K. Pool, *J. Polarogr. Soc.*, **13**, 23 (1967).
231. В. М. Самойленко, *Ж. неорг. химии*, **13**, 79 (1968).
232. В. М. Самойленко, В. И. Ляшенко, Там же, **19**, 2984 (1974).
233. В. М. Самойленко, М. П. Жуков, *Укр. хим. ж.*, **36**, 765 (1970).
234. R. F. Roodewald, K. Mahendran, J. L. Bear, R. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6698 (1968).
235. M. Yoshihisa, D. Voshio, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2052 (1970).
236. A. Foll, M. Le Demezet, J. Courtot-Coupez, *Bull. Soc. chim. France*, 1972, 1207.
237. M. Breat, J. Georges, G. Imbert, D. Schmidt, *Onh. Chim.*, **6**, 245 (1971).
238. P. A. McCusker, S. M. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2976 (1959).
239. А. М. Голуб, О. Е. Андрейченко, *Ж. неорг. химии*, **7**, 549 (1962).
240. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Там же, **7**, 1012 (1962).
241. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Там же, **7**, 1266 (1962).
242. А. М. Голуб, Л. И. Романенко, Там же, **5**, 1086 (1960).
243. А. И. Брусиловец, Канд. дисс., Университет, Киев, 1970.
244. А. М. Голуб, В. М. Самойленко, *Ж. неорг. химии*, **9**, 70 (1964).
245. J. A. Olabe, M. C. Giordana, A. I. Arvia, *Electrochem. Acta*, **12**, 907 (1967).
246. R. W. Suter, H. C. Knachel, V. P. Petro, J. H. Howatson, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1474 (1973).
247. А. М. Голуб, В. А. Гречихина, В. В. Трачевский, Н. В. Улько, *Ж. неорг. химии*, **18**, 2119 (1973).
248. Я. Д. Фридман, Устойчивость смешанных комплексных соединений, «Илим», Фрунзе, 1971.
249. W. B. Lewis, J. A. Lackson, J. F. Lemons, H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **36**, 694 (1962).
250. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, А. Жумабаев, *Ж. неорг. химии*, **14**, 2995 (1969).
251. Б. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, С. А. Байнова, М. Н. Круткина, *ДАН СССР*, **198**, 374 (1971).
252. Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, М. Н. Круткина, Там же, **200**, 1345 (1971).
253. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Конусов, В. А. Бочкарева, Е. М. Шусторович, *Ж. неорг. химии*, **17**, 3184 (1972).
254. И. И. Черняев, *Изв. Ин-та платины*, **4**, 213 (1926).
255. C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, **3**, 1201 (1964).
256. V. Gasselin, *Ann. Chim. Phys.*, **3**, [7], 5 (1894).
257. B. P. Susz, P. Chalondon, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1332 (1958).
258. F. Gaizer, L. Muray, M. T. Beck, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **67**, 251 (1971).
259. А. Д. Гельман, Л. Н. Ессен, *ДАН СССР*, **75**, 693 (1950).
260. А. М. Голуб, Т. П. Лишко, *ЖНХ*, **15**, 1527 (1970).
261. А. М. Голуб, В. Н. Сергунькин, *ЖПХ*, **43**, 1203 (1970).
262. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Chem. Soc., London, 1957, 1958.
263. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе, Академиздат, Киев, 1955.
264. В. П. Васильев, К. Б. Яцимирский, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во хим. лит., М., 1959.
265. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, «Химия», М.—Л., 1964.
266. Ф. Россотти, К. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965.
267. А. М. Голуб, Г. Б. Померанц, С. А. Иванова, *ЖНХ*, **14**, 2826 (1969).
268. B. Csizsar, V. Gutmann, E. Wyckera, *Monatsh. Chem.*, **98**, 12 (1967).
269. S. Biffagny, T. M. J. Dunn, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5105.
270. А. М. Голуб, Л. И. Романенко, *Укр. хим. ж.*, **26**, 418 (1960).
271. А. М. Голуб, Р. Акмырадов, Там же, **31**, 136 (1965).
272. А. М. Голуб, А. М. Сыч, *ЖНХ*, **9**, 1085 (1964).
273. А. М. Голуб, В. А. Калибачук, Там же, **11**, 590 (1966).
274. А. М. Голуб, Там же, **4**, 1577 (1959).

275. А. М. Голуб, ЖОХ, 26, 1845 (1956).
276. А. М. Голуб, ЖНХ, 1, 2523 (1956).
277. А. М. Голуб, Л. И. Романенко, В. М. Самойленко, Укр. хим. ж., 25, 50 (1959).
278. А. М. Голуб, Г. Б. Померанц, ЖНХ, 9, 1924 (1964).
279. А. М. Голуб, С. М. Сажиненко, Л. И. Романенко, Укр. хим. ж., 28, 562 (1962).
280. А. М. Голуб, Г. Б. Померанц, ЖНХ, 4, 770 (1959).
281. В. А. Пянков, И. Г. Красноусова, Там же, 16, 853 (1971).
282. А. М. Голуб, Ю. Е. Косматый, Там же, 4, 1347 (1959).
283. А. М. Голуб, Там же, 4, 1577 (1959).
284. В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, А. М. Труба, Вісник Київськ. ун-ту, Сер. хімії, 1970, № 11, 9.
285. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. Начала органической химии, т. II, «Химия», М., 1970, стр. 380.
286. Э. Фишер, Г. Вагнер, π-Комплексы, «Мир», М., 1968.
287. П. Посон, Химия металлоорганических соединений, «Мир», М., 1970.
288. В. Г. Сыркин, Химия и технология карбонильных металлов, «Химия», М., 1972.
289. В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд-во АН СССР, М., 1960.
290. Д. Херд, Введение в химию гидридов, ИЛ, М., 1956.
291. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, Химия гидридов, «Химия», Л., 1969.
292. С. Эддисон, Успехи неорганической и элементоорганической химии, Материалы XVII Международ. конгресса по теоретической и прикладной химии в Мюнхене, 1959 г., ИЛ, М., 1963, стр. 233.
293. В. Я. Росоловский, Г. Н. Широкова, XI Всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений, Тезисы докл. Алма-Ата, 1973 г., стр. 56.
294. В. А. Дорохов, В. И. Середенко, Б. М. Михайлов, Там же, стр. 44.
295. A. D. Allen, C. V. Senoff, Chem. Commun., 1965, 621.
296. A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu, C. V. Senoff, J. Am. Chem. Soc., 89, 5595 (1967).
297. Ю. Г. Бородько, А. Е. Шилов, Успехи химии, 38, 761 (1969).
298. И. С. Коломников, Т. С. Белоплатова, М. Е. Вольпин, XV Междунар. конф. по координационной химии, Тезисы докл., М., 1973, стр. 358.
299. J. M. Baerof, M. J. Mays, R. E. Prater, Chem. Commun., 1968, 1223.
300. П. Посон, Г. Цейсс, Дж. Коутс, Ф. Глюклинг, Сб. Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейсса, «Мир», М., 1964.
301. B. F. Hallam, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1958, 642.
302. W. Hieber, Z. Naturwiss., 36, 312 (1949).
303. A. Burg, J. Dayton, J. Am. Chem. Soc., 77, 3233 (1949).
304. W. Hieber, C. Bartenstein, Z. anorg. allg. Chem., 276, 12 (1954).
305. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, J. Am. Chem. Soc., 75, 199 (1953).
306. G. Codama, R. W. Parry, J. C. Carter, Там же, 81, 3534 (1959).
307. B. W. Craybill, J. K. Ruff, Там же, 84, 1062 (1962).
308. C. W. Heitsch, J. G. Verkade, Inorg. Chem., 1, 863 (1962).
309. Б. В. Михайлов, М. Е. Куямова, Успехи химии, 35, 1349 (1966).
310. А. М. Голуб, В. В. Грачевский, Н. В. Улько, Коорд. химия, 2, 59 (1976).
311. H. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem., 271, 305 (1952).
312. A. E. Wickenden, R. A. Krause, Inorg. Chem., 4, 404 (1965).
313. T. Pavlopoulos, H. Strehlow, Z. phys. Chem., 2, 89 (1954).
314. G. J. Sutton, Austr. Chem. Inst. J. and Proc., 16, 115 (1949).
315. G. Spacu, R. Ripan, Bull. Soc. Stiinte Cluj, 4, 3 (1928).
316. Ц. Л. Махатадзе, Канд. дисс., ГПИ, Тбилиси, 1973.
317. М. И. Усанович, В. В. Климов, Т. Н. Сумарокова, Ж. общ. химии, 21, 987 (1951).
318. М. И. Усанович, В. В. Климов, Т. Н. Сумарокова, ДАН СССР, 113, 364 (1957).
319. J. D. Donaldson, D. G. Nicholson, J. Chem. Soc., A, 1970, 145.
320. G. Röhrer, Z. Elektrochemie, 16, 419 (1910).
321. А. М. Голуб, Т. П. Лишко, В. В. Скопенко, Укр. хим. ж., 37, 835 (1971).
322. А. М. Голуб, М. В. Кона, Г. В. Цинцадзе, Ж. общ. химии, 41, 15 (1971).
323. А. М. Голуб, М. В. Кона, В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, Укр. хим. ж., 36, 851 (1970).
324. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, М. В. Кона, Г. В. Цинцадзе, Z. anorg. allg. Chem., 375, 302 (1970).
325. В. В. Скопенко, А. И. Брусоловец, Укр. хим., 34, 1210 (1968).
326. О. Е. Андрейченко, Там же, 30, 1255 (1964).
327. А. М. Голуб, Г. В. Цинцадзе, А. М. Мамулашвили, Там же, 36, 1207 (1970).
328. Г. В. Цинцадзе, Ю. Я. Харитонов, А. Ю. Цивадзе, А. М. Голуб, А. С. Манагадзе, Ж. неорг. химии, 15, 2336 (1970).
329. А. М. Голуб, Г. В. Цинцадзе, Ц. Л. Махатадзе, Сообщение АН ГрССР, 61, № 1, 57 (1971).

330. Г. В. Цинцадзе, А. С. Манагадзе, А. М. Голуб, Э. А. Квазерели, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1972, № 5 (153), 5.
331. Г. В. Цинцадзе, А. М. Голуб, А. С. Манагадзе, Там же, 1970, № 1 (136), 52.
332. А. М. Голуб, Г. В. Цинцадзе, А. М. Мамулашвили, Ж. неорг. химии, 14, 3013 (1969).
333. А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Ю. Я. Харитонов, А. М. Голуб, А. М. Мамулашвили, Там же, 15, 1818 (1970).
334. А. М. Голуб, Ау Ван Лонг, Там же, 14, 90 (1969).
335. А. М. Голуб, Фам Ван Ча, Укр. хим. ж., 36, 233 (1970).
336. А. М. Голуб, Фам Ван Ча, Ж. неорг. химии, 15, 2071 (1970).
337. Г. В. Цинцадзе, А. М. Голуб, Ц. Л. Махатадзе, А. Ю. Цивадзе, Тр. Груз. политехн. института, 1972, № 5 (153), 25.
338. R. S. P. Coutts, P. C. Wailles, Austr. J. Chem., 19, 2069 (1966).
339. J. Z. Burmeister, E. A. Deardorff, A. Jensen, V. H. Christiansen, Inorg. Chem., 9, 58 (1970).
340. W. I. Wallace, A. M. Golub, R. W. Dabeka, Proceeding of the XVth ICCC, «Наука», Moscow, 1973, p. 292.
341. H. Köhler, T. P. Lischko, H. Hartung, A. M. Golub, Z. anorg. allgm. Chem. 403, 35 (1974).
342. H. Köhler, A. M. Golub, H. Hartung, Там же, 403, 41 (1974).
343. Г. В. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе, Ц. Л. Махатадзе, Сообщения АН ГрССР, 56, 303 (1969).
344. H. Ginsberg, Aluminium (DRF), 32, № 3. 145 (1956).
345. W. Sundermeier, O. Glemser, Angew. Chem., 70, 625 (1958).
346. D. C. Luehrs, R. T. Iwamoto, J. Kleinberg, Inorg. Chem., 5, 201 (1966).
347. L. Audrieth, Acids, Bases and Non-aqueous Systems, State College, Pa, 1949.
348. M. Schmidt, J. Löwe, Angew. Chem., 72, 79 (1960).
349. S. Herzog, R. Taube, Там же, 70, 469 (1958).
350. S. Herzog, R. Taube, Z. anorg. allg. Chem., 306, 159 (1956).
351. J. Corbert, R. McMullan, J. Am. Chem. Soc., 78, 2906 (1956).
352. G. A. Harlow, D. H. Morman, Anal. Chem., 40, 418 R (1968).
353. Дж. Лаговский, Успехи химии, 40, 1814 (1971).
354. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотноосновное титрование в неводных растворах, «Химия», М., 1967.
355. А. М. Голуб, Ф. Ф. Григоренко, Ж. неорг. химии, 6, 2344 (1961).
356. R. N. Sauder, I. I. Lauder, Electrochem. Techn., 4, 179 (1966).
357. А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», М., 1969.
358. M. I. Blandamer, L. Shields, M. C. Symons, J. Chem. Soc., 1965, 3759.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
химический факультет, кафедра неорганической химии