

УДК 541.49

## СОЛЬВАТАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ РТУТИ В ВОДЕ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Л. Н. Балятинская*

Рассмотрены закономерности образования комплексных соединений ртути в воде и неводных растворителях. Установлена связь устойчивости комплексов и сольватов ртути со свойствами растворителей. На основании концепции ионных активностей построены шкалы  $pH_{Hg^{2+}}$  устойчивости ртутных комплексов и показана возможность прогнозирования активности комплексных частиц, констант диспропорционирования и величин произведений растворимости малорастворимых солей ртути в неводных средах. Обсуждены корреляционные зависимости в ряду комплексов и сольваток комплексов ртути и перспективы использования количественных характеристик сольватации в химии комплексных соединений ртути.

Библиография — 180 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	772
II. Строение и свойства атомов и ионов ртути	773
III. Закономерности образования комплексов ртути (II) в воде	779
IV. Комплексы ртути в смешанных и неводных растворителях	782

### I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы сильно увеличилось применение неводных растворителей как среды для проведения разнообразных синтезов и аналитических определений. Неводные растворители во все возрастающем количестве используются в промышленной химии, что обуславливает необходимость исследования неводных систем. Значительный интерес представляет изучение процессов взаимодействия растворенных веществ с растворителем, важнейшим из которых является сольватация. Определение термодинамических характеристик сольватации позволяет прогнозировать свойства электролитов в неводных средах (растворимость, кислотность, устойчивость комплексов, величины стандартных потенциалов и т. д.); знание сольватационных характеристик делает возможным обоснованный выбор растворителей при разработке рациональных методов неводной титриметрии.

Развитие аналитической химии неводных растворов идет по пути поиска устойчивых и селективных реагентов, в качестве которых все шире используют неводные растворы солей тяжелых металлов, в частности ртути. Реакции образования комплексных и малорастворимых соединений ртути широко используются в электрохимии, аналитической химии и химической технологии.

В обзоре рассмотрены литературные данные об устойчивости комплексов ртути в водных и неводных растворах, опубликованные с 1940 г. по май 1976 г.; работы по химии смешанных комплексов ртути и ртуть-органических соединений в обзоре не затронуты.

Изучение закономерностей сольватации и комплексообразования ионов ртути позволяет выявить атомы и группы, наиболее склонные к донорно-акцепторному взаимодействию со ртутью, установить характер влияния растворителей на устойчивость комплексных и растворимость малорастворимых соединений ртути, а также оценить сольватацию комплексных соединений ртути с целью прогнозирования их активности в реакциях с органическими соединениями.

## II. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ РТУТИ

### 1. Электронная конфигурация и устойчивые соединения ртути

На внешнем  $6s$ -подуровне атома ртути находятся два электрона; этому подуровню предшествует заполненный  $5d$ - при незаполненном  $5f$ -подуровне. Возбуждение иона  $Hg^{2+}$  происходит за счет перехода одного из  $6s$ -электронов либо в состояние  $5f$ , либо в состояние  $6p$ ; энергетически, по-видимому, более выгодно возбуждение  $6s^2 \rightarrow 6sp$ . Состояние  $sp$ -валентных электронов определяет и структуру соединений ртути<sup>1</sup>.

Есть предположение, что при низкотемпературном радиолизе<sup>2</sup> и низкотемпературном электрохимическом окислении<sup>3</sup> соединений ртути получают нестойкий ион ртути (III).

Ртуть (I) формально имеет несвязывающую  $d^{10}s^4$ -конфигурацию, в действительности же существует в виде димера  $Hg_2^{2+}$ ; один из электронов  $6s$ -орбитали используется для образования ковалентной связи  $Hg-Hg$ , другой — для ионизации. При реакциях в расплавах и в жидкой двуокиси серы получены полиатомные катионы  $Hg_n^{2+}$  ( $n=3-6$ )<sup>4</sup>.

Ион  $Hg_2^{2+}$  проявляет ярко выраженную склонность к образованию малорастворимых соединений. Наиболее известны галогениды ртути (I); фторид в воде гидролизует, остальные галогениды ртути малорастворимы. Существуют умеренно растворимые перхлорат, сульфат, хлорат, бромат и иодат ртути (I). Растворимые соли ртути (I) ассоциированы: константы устойчивости равны:  $20(Hg_2SO_4)$ ;  $250(Hg_2(SO_4)_2^{2-})$ ;  $0,9^5(Hg_2ClO_4^+)$ ;  $1,05(Hg_2(NO_3)_2)$ ;  $0,5^6(Hg_2NO_3^+)$ .

Немногочисленность сведений о комплексах ртути (I) связана со слабо выраженной склонностью  $Hg_2^{2+}$  к образованию координационных связей и с диспропорционированием  $Hg_2^{2+}$ ; этот процесс идет особенно интенсивно в присутствии лигандов, образующих устойчивые комплексы ртути (II). Комплексы ртути (I) можно получить при введении в раствор лигандов, реагирующих с образованием ионных связей: оксалата, сукцината, пиро- и триполифосфата<sup>7</sup>. Известны анилиновые<sup>8</sup>, фенантролиновые<sup>9</sup>, трифторфосфиновые<sup>10</sup>, диацетгидразидные<sup>11</sup> и триэтаноламинные<sup>12</sup> комплексы ртути (I). Димерная структура ртути (I) сохраняется в ее комплексах с аренами; в комплексах с  $m$ -динитробензолом найдена бидентатная координация  $NO_2$ -групп с  $Hg_2^{2+}$ <sup>13</sup>. Комплексы ртути (I) характеризуются наличием одной, реже двух молекул лигандов<sup>10, 14</sup>. Лишь немногие из комплексов —  $Hg_2[Ph_3PO]_4(ClO_4)_2$  и  $Hg_2[PhNO]_4(ClO_4)_2$  — содержат четыре молекулы лиганда<sup>15</sup>.

Хорошо диссоциирующие соли ртути (II) — перхлорат, нитрат и сульфат — проявляют ионный характер; константы ассоциации  $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5 H_2O$  составляют 1,28 ( $K_1$ ) и 1,0 ( $K_2$ )<sup>5</sup>. В отличие от фторидов, связь  $Hg-NaI$  в других галогенидах ковалентна. Подобно галогенидам цианид, оксалат, ацетат, роданид и фосфат ртути (II) частично или полностью недиссоциированы в воде. Ионы ртути (II) образуют значительное количество комплексных соединений, устойчивость которых охарактеризована ниже.

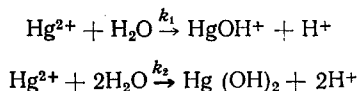
## 2. Устойчивость аква- и сольваток комплексов ртути

Ионы ртути существуют в водных растворах в виде диакваионов линейной структуры  $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ . Диаквакомплексы могут превращаться в координационно-насыщенные тетрааqua- или даже гексаакваионы<sup>16</sup>. Термодинамические функции образования гидратированных ионов ртути<sup>17, 18</sup> приведены ниже:

	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , э. е. (298 К)
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	$39,365 \pm 0,025$	$40,67 \pm 0,050$	$-8,66 \pm 0,20$
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	$36,713 \pm 0,025$	$39,87 \pm 0,050$	$15,72 \pm 0,20$

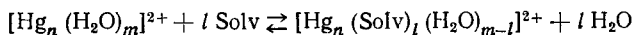
Энтальпия, энергия и энтропия гидратации иона ртути (II) при бесконечном разведении составляют соответственно:  $-\Delta H_r = 443$  ккал/г-ион;  $-\Delta G_r = 431$  ккал/г-ион;  $-\Delta S_r = 40,9$  э. е.<sup>19</sup>

Образование аквакомплексов ртути осложняется тем, что ион металла активно взаимодействует с одной из ионных форм растворителя. Гидроокись ртути (II) — чрезвычайно слабое основание ( $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-22}$ )<sup>20</sup>, проявляющее амфотерные свойства; это объясняет заметное влияние pH на состояние ртути солей в растворах<sup>21</sup>. Так, хлорид ртути (II) существует в растворах в виде  $\text{HgCl}_2$  при  $\text{pH} < 3$ ; при  $\text{pH} 5-7$  идет частичный гидролиз, а при  $\text{pH} > 7$  вся ртуть в растворе находится в виде  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ <sup>22</sup>. Последовательная диссоциация гидратных комплексов как диаквакислот характеризуется для ртути (II) величинами констант равновесия  $pk_1 = 2,8$  и  $pk_2 = 3,5$ <sup>23, 24</sup>; для диаквакомплекса ртути (I) значение  $pk_1$  составляет  $4,0-4,6$ <sup>25</sup>. Гидролитическое расщепление солей ртути идет в любом протонодонорном растворителе; для перхлората ртути (II) соответствующие реакции



характеризуются величинами констант  $pk_1 = 3,70$  и  $pk_2 = 6,30$ <sup>26</sup>.

Образование сольваток комплексов ртути связано с сольватацией всех участвующих во взаимодействии частиц. Растворители (Solv), обладающие значительными электронодонорными свойствами, являются конкурирующими лигандами по отношению к воде<sup>27</sup> и способны вытеснять ее из внутренней координационной сферы акваионов ртути



Этот процесс может идти до образования сольваток комплексов предельной координации  $[\text{Hg}_n(\text{Solv})_m]^{2+}$ . Сравнительная оценка устойчивости сольваток комплексов может быть проведена путем использования коэффициентов активности переноса соответствующих ионов; эта величина, обозначаемая<sup>28</sup>  $\gamma_i(M^{z+})$ , согласно рекомендации IUPAC, характеризует изменение свободной энергии  $\Delta G$  при переносе иона  $M^{z+}$  из стандартного (обычно — водный раствор с активностью  $M^{z+}$ , равной 1) в исследуемый растворитель Solv:

$$\begin{aligned}-\Delta G &= RT (\ln K_{[\text{M}(\text{Solv})_m]^{2+}} - \ln K_{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}}) = \\ &= zF ({}^{\text{H}_2\text{O}}E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0 - {}^{\text{Solv}}E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0) = RT \ln \gamma_i(M^{2+}).\end{aligned}$$

Здесь  $K_{[\text{M}(\text{Solv})_m]^{2+}}$  и  $K_{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}}$  — константы устойчивости соответствующих сольват- и аквакомплексов иона  $M^{z+}$ ;  ${}^{\text{H}_2\text{O}}E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0$  и  ${}^{\text{Solv}}E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0$  — стан-

ТАБЛИЦА 1

Показатели коэффициентов активности переноса ионов ртути (I) и (II) из воды в неводные растворители (25°)

Растворители	$p \gamma_i (Hg_n^{2+})$		Условия измерений		Метод	Ссылки
	$Hg^{2+}$	$Hg_2^{2+}$	электрод сравнения *	ионная сила		
Метанол (MeOH)	1,7 3,6 3,7	2,1 3,8 3,9	Fe <sup>+</sup> /Fe н. в. э. (H <sub>2</sub> O) —	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0 ** 0	полярогр. потенц. спектр.	29 31 31
Этанол (EtOH)	2,8 4,3 4,2	3,1 4,6 4,3	Fe <sup>+</sup> /Fe н. в. э. (H <sub>2</sub> O) —	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0 * 0	полярогр. потенц. спектр.	29 30 31
Пропанол (PrOH)	3,1 4,8 4,6	4,8 5,0 5,1	Fe <sup>+</sup> /Fe н. в. э. (H <sub>2</sub> O) —	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0 ** 0	полярогр. потенц. спектр.	29 30 31
Бутанол (BuOH)	5,2 5,2 5,9	5,4 5,3 6,3	н. в. э. (H <sub>2</sub> O) — н. в. э. (H <sub>2</sub> O)	0 ** 0 0 **	потенц. спектр. потенц.	30 31 30
Пентанол (AmOH)	5,4 5,4 5,5	6,5 5,8 6,0	— — —	0 0 0	спектр. спектр. спектр.	31 31 31
Гексанол (GsOH)	5,4	5,8	—	0	спектр.	31
Гептанол (GrOH)	5,5	6,0	—	0	спектр.	31
Этиленгликоль (ЭГ)	-6,8 -6,9	-5,6 -3,5	Fe <sup>+</sup> /Fe Fe <sup>+</sup> /Fe	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ) 1,0 (LiClO <sub>4</sub> )	полярогр. полярогр.	32 29
Пропиленкарбонат (ПК)	—	3,4	Fe <sup>+</sup> /Fe	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	полярогр.	33
Ацетонитрил (АН)	2,8 4,0 9,0	1,0 3,4 8,4	Fe <sup>+</sup> /Fe н. в. э. (H <sub>2</sub> O) н. в. э. (H <sub>2</sub> O)	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ) 0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	полярогр. потенц. потенц.	29 34 35
Диметилсульфоксид (ДМСО)	3,1 -13,9	9,0 -15,2	Fe <sup>+</sup> /Fe Fe <sup>+</sup> /Fe	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	полярогр. полярогр.	29 36
Диметилформамид (ДМФА)	-11,8 -12,4	-8,6 -11,0	Fe <sup>+</sup> /Fe Fe <sup>+</sup> /Fe	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	полярогр. полярогр.	29 37—39
Диметилацетамид (ДМАА)	-10,3 -12,4	-7,6 -11,0	Fe <sup>+</sup> /Fe Fe <sup>+</sup> /Fe	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	» »	29 39
Гидразин (Г)	—	-7,1	Rb <sup>+</sup> /Rb	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	потенц.	40
Пиридин (П)	-24,8	—	Fe <sup>+</sup> /Fe	0,2 (LiClO <sub>4</sub> )	»	41
Пирролидон (Пн)	-14,4	-11,8	Fe <sup>+</sup> /Fe	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	полярогр.	42
N-Метилпирролидон (N-MП)	-14,7	-12,5	Fe <sup>+</sup> /Fe	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	»	43
N-Метилацетамид (N-МА) (30°)	-9,2	—	Fe <sup>+</sup> /Fe	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	»	44
Ацетон (Ац)	1,4	1,0	Fe <sup>+</sup> /Fe	1,0 (LiClO <sub>4</sub> )	»	29
Нитрометан (НМ)	—	8,5	Fe <sup>+</sup> /Fe	0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	»	45
Уксусная кислота (АсОН)	4,5 — 3,8	6,9 -5,2 5,2	Fe <sup>+</sup> /Fe Fe <sup>+</sup> /Fe Fe <sup>+</sup> /Fe	1,0 (LiClO <sub>4</sub> ) 0,1 (Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ) 1,0 (LiClO <sub>4</sub> )	» » »	29 46 29

\* Обозначения: н. в. э. — нормальный водородный электрод; Fe<sup>+</sup>/Fe — ферроцен-феррициниевый электрод; Rb<sup>+</sup>/Rb — рубидиевый электрод сравнения;  
 \*\* Экстраполяция к бесконечному разбавлению.

дартные потенциалы системы  $M^{2+}/M$  в воде и неводном растворителе Solv соответственно,  $F$  — число Фарадея. Таким образом, величина  $RT \ln \gamma_i (M^{2+})$  представляет собой разность стандартных химических потенциалов иона  $M^{2+}$  в двух различных растворителях.

Величины коэффициентов активности переноса ионов ртути (I) и (II) из воды в неводные растворители различной природы найдены <sup>29–46</sup> из электрохимических и спектральных измерений и представлены в табл. 1; полярографические измерения выполнены с использованием ферроцен-феррициниевого электрода сравнения Штрелова <sup>47</sup>, потенциометриче-

ТАБЛИЦА 2

Устойчивость сольваток комплексов ртути с органическими растворителями при 25° С  
(по данным УФ-спектрофотометрии)<sup>31</sup>

Соль ртути	lg K <sub>уст.</sub> в растворителях*									
	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH	AmOH	GsOH	GrOH	AcOH	АН
Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,6	-1,09	-1,61	-2,01	-2,59	-2,77	-2,80	-2,85	-1,71	-2,01
Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	-0,75	-1,10	-1,29	—	—	—	—	-1,88	-0,48

\* Обозначения растворителей соответствуют приведенным в табл. 1.

ские — с водородным и рубидиевым электродами сравнения, спектрофотометрические — расчетом по методу Асмуса. Донорно-акцепторные свойства растворителей в отношении определенного иона характеризуются устойчивостью соответствующих сольваток комплексов; такие данные<sup>31</sup> для сольваток комплексов ртути (II) приведены в табл. 2.

В спиртах энергия сольватации ионов ртути уменьшается по сравнению с водой; алифатические одноатомные спирты являются слабыми донорами по отношению к «мягким» кислотам Пирсона<sup>48</sup>. Так, величина  $\Delta G$  переноса HgCl<sub>2</sub> из воды в метанол равна -1,623 ккал/моль<sup>49</sup> по данным о растворимости<sup>49</sup>.

Ацетонитрил, нитрометан (а также, вероятно, сульфолан) представляют группу растворителей, диэлектрическая проницаемость и сольватирующая способность которых велики, а донорные силы по отношению к катионам — слабы (при отсутствии специфических взаимодействий). Как следствие более слабой сольватации ионов ртути, реакции меркуриметрического окисления диоксibenзолов<sup>50</sup> и неорганических катионов<sup>51</sup>, а также электрофильного присоединения солей ртути (II) к ненасыщенным углеводородам<sup>52-54</sup> протекают быстрее в спиртах, уксусной и трифторуксусной кислотах. Специфическое взаимодействие ионов ртути с дипольными апротонными растворителями приводит к образованию прочных сольваток комплексов ртути (I) и (II) с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом, пирролидоном и N-метилпирролидоном. Особенно прочны комплексы с диметилсульфоксидом: молекулы растворителя располагают двумя электронодонорными центрами. Комплексам сулемы с сульфоксидами приписывают<sup>55</sup> формулу 3HgCl<sub>2</sub>·2Solv, с координацией через кислород. Возможна<sup>56</sup> координация нитрата ртути (II) с ацетонитрилом; координационное число найдено равным 3,5<sup>57</sup>. Гидролиз ацетонитрила под действием следов воды в растворителе, катализируемый солями ртути (II), протекает с образованием ацетамидных комплексов ртути; последние, в отличие от комплексов переходных металлов, координированы через атом азота<sup>58, 59</sup>.

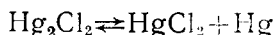
Полярнографические данные, представленные в табл. 1, получены в предположении  $E_{1/2} \approx E^0$ ; хотя величины формальных электродных потенциалов, измеренные в присутствии фоновых электролитов, не отражают непосредственного изменения свободной энергии сольватации ионов, они все же дают представление о сольватирующей способности растворителей. (Сравнение потенциалов полуволн и вычисленных с их помощью коэффициентов активности является обоснованным при проведении измерений в идентичных по фону растворах и при использовании одной и той же рабочей гипотезы.)

По данным о потенциалах анодного растворения ртути<sup>60</sup>, энергия сольватации ионов ртути (I) и устойчивость перхлората ртути (I) в воде выше, чем в ацетоне или ацетонитриле; в ароматических нитрилах энергия сольватации ионов ртути значительно понижается по сравнению с

водой. Уменьшение сольватирующей способности растворителей в отношении ионов ртути происходит в ряду: диметилсульфоксид > N-метилпирролидон > пирролидон > диметилформамид, диметилацетамид > этиленгликоль > вода > ацетон > метанол > этанол > пропиленкарбонат > пропанол > уксусная кислота > нитрометан > ацетонитрил.

### 3. Диспропорционирование и стандартные потенциалы ртутных систем

Энергия реакций диспропорционирования ртути (I) невелика; так, для реакции



величина  $\Delta H$  составляет 8 ккал/моль,  $\Delta G = 6,3$  ккал/моль<sup>81</sup>.

Возможно косвенное определение  $K_d$  через стандартные потенциалы:

$$\text{p} K_d = \frac{E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0}{2,3RT/zF}, \quad (I)$$

где  $z$  — число электронов. Литературные данные о стандартных и полу-волновых потенциалах ртутных систем представлены в табл. 3, рассчитанные по выражению (I) значения  $\text{p} K_d$  — в табл. 4.

Хотя сравнение потенциалов, измеренных в различных шкалах, и затруднительно, все же очевидно, что в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне и этиленгликоле потенциалы ртутных систем отрицательнее, чем в воде. Данные<sup>46</sup> для уксусной кислоты, вероятно, ошибочны; этот растворитель слабо сольватирует неорганические катионы<sup>28</sup>. Ацетонитрил пропиленкарбонат, нитрометан слабо сольватируют ионы ртути; в среде этих растворителей значительнее должны проявляться окислительные свойства ионов ртути.

Величины  $K_d$  (табл. 4) определены в ряде случаев со значительной погрешностью; тем не менее можно отметить, что ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  устойчивы в воде (диспропорционирование проходит на 1%), пропиленкарбонате, смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой (диспропорционирование — на 5%)<sup>83</sup>. Диспропорционирование  $\text{Hg}_2^{2+}$  частично протекает в N-метилпирролидоне, диметилформамиде и диметилацетамиде, практически нацело — в этаноламин<sup>84</sup>, этилендиамина и N-метилацетамиде<sup>86</sup>.

Любое существенное ослабление связи Hg—Hg способствует диспропорционированию; реагенты, уменьшающие активность  $\text{Hg}_2^{2+}$  вследствие образования комплексных или малорастворимых соединений ртути (II), благоприятствуют диспропорционированию.

Следует ожидать, что в изменение величин констант диспропорционирования вносит вклад сольватация обеих валентных форм; действительно, так как

$$K_d = a_{\text{Hg}^{2+}}/a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

$$\text{и } K_d^{\text{Soln}} = K_d^{\text{H}_2\text{O}} \frac{\gamma_i(\text{Hg}^{2+})}{\gamma_i(\text{Hg}_2^{2+})},$$

то можно записать:

$$\text{p} K_d^{\text{Soln}} = \text{p} K_d^{\text{H}_2\text{O}} + \text{p} \gamma_i(\text{Hg}^{2+}) - \text{p} \gamma_i(\text{Hg}_2^{2+}).$$

В реальном случае диспропорционирование малорастворимой соли ртути (I) (в электродах второго рода, например) связано с устойчи-

ТАБЛИЦА 3

Электродные потенциалы системы  $\text{Hg}^{2+} - \text{Hg}_2^{2+} - \text{Hg}^0$  (при 25° С)\*

Растворитель	Потенциал процесса, В			Условия измерений		Ссылки
	$\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$	$\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$	электрод сравнения	ионная сила	
$\text{H}_2\text{O}$	0,907	0,792	0,850	н. в. э. ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0	62,63
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	2,48	$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	0	60
$\text{H}_2\text{O}$	—	0,390	0,450	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	64
$\text{H}_2\text{O}$	—	0,430	0,460	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65,66
$\text{MeOH}$	—	0,764	—	н. в. э. ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0	67
$\text{MeOH}$	—	0,490	0,510	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
$\text{MeOH}$	—	0,740	—	н. в. э. ( $\text{MeOH}$ )	0	68
$\text{EtOH}$	—	0,760	0,739	н. в. э. ( $\text{EtOH}$ )	0	69
$\text{EtOH}$	—	0,520	0,540	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
ЭГ	—	0,220	0,245	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	64
ЭГ	—	0,330	0,240	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
Пн	—	0,035	0,015	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	70
N-МП	0,021	0,029	0,025	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{LiClO}_4$ )	43,71
Г	—	0,770	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0	28
Г	—	2,880	—	н. в. э. (Г)	0	73
ДМФА	—	0,079	0,090	$\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	38
ДМФА	—	0,160	0,210	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
ДМФА	0,100	0,058	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	74,75
ДМФА	—	—	0,90	$\text{BBCr}$ (I)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
ДМАА	0,110	0,070	0,090	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	71
Пн	—	—	2,56	$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	60
Бн	—	—	2,58	$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	60
Бн	1,45	1,25	—	$\text{BBCr}$ (I)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
изо-Бн	—	—	2,55	$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	60
АН	—	0,482	0,490	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{LiClO}_4$ )	77
АН	—	—	0,993	н. в. э. ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0	68
АН	—	0,250	—	н. в. э. (АН)	0	68
АН	0,7	0,5	—	нас. к. э.	0,1 ( $\text{NaNO}_3$ )	78
АН	—	0,690	0,550	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
АН	—	—	2,58	$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	60
АН	1,4	1,2	—	$\text{BBCr}$ (I)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
ПК	0,150	0,495	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	79
ПК	—	0,460	0,540	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
ПК	—	—	1,33	$\text{BBCr}$ (I)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
ДМСО	0,882	0,684	0,783	н. в. э. (ДМСО)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	80
ДМСО	—	—	0,80	$\text{BBCr}$ (I)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
ДМСО	—	0,17	0,12	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
Ац	—	0,716	—	н. в. э. ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0	67
Ац	—	—	2,65	$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
Ац	—	0,46	0,50	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
НМ	—	0,640	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	45
НМ	—	0,63	0,59	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
НБ	—	—	0,14	$\text{BBCr}$ (I)	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	76
$\text{HCOOH}$	—	0,180	—	н. в. э. ( $\text{HCOOH}$ )	0	68
$\text{AcOH}$	—	0,240	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,1 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )	46
$\text{AcOH}$	—	0,58	0,57	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	1,0 ( $\text{LiClO}_4$ )	65
П	—	—	0,180	$\text{Ag}/\text{AgClO}_4$	0,2 ( $\text{LiClO}_4$ )	41
П— $\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	—
10 вес. % П	—	0,230	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,5 ( $\text{LiClO}_4$ )	81
20 вес. % П	—	0,227	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,5 ( $\text{LiClO}_4$ )	81
40 вес. % П	—	0,249	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,5 ( $\text{LiClO}_4$ )	81
60 вес. % П	—	0,264	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,5 ( $\text{LiClO}_4$ )	81
80 вес. % П	—	0,264	—	$\text{Fc}^+/\text{Fc}$	0,5 ( $\text{LiClO}_4$ )	81
$\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	—
10 вес. %	0,591	—	—	н. в. э. ( $\text{EtOH}$ )	0	69
$\text{EtOH}$	—	—	—	—	—	—
70 вес. %	—	—	—	н. в. э. ( $\text{EtOH}$ )	0	69
$\text{EtOH}$	0,723	—	—	—	—	—

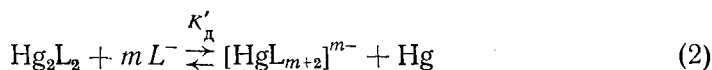
\* Обозначения: Пн — пропионитрил; Бн — бутиронитрил, изо-Бн — изобутиронитрил, НБ — нитробензол,  $\text{BBCr}$  (I) — бис-бифенилхром (I) иодидный электрод сравнения.

ТАБЛИЦА 4

Показатели констант диспропорционирования ионов ртути (I), рассчитанные по величинам  $E^\circ$  в ферроценовой шкале

Растворитель	$pK_d$	Ссылки	Растворитель	$pK_d$	Ссылки
H <sub>2</sub> O	2,07	62	ПК	2,76	65
H <sub>2</sub> O	2,22	63	ДМФА	$0,70 \pm 0,25$	74
H <sub>2</sub> O	1,14	65	ДМФА	-1,38	65
MeOH	0,69	65	ДМАА	$0,60 \pm 0,25$	39
EtOH	0,69	65	НМ	-1,38	65
PrOH	-1,03	65	Ац	1,38	65
ЭГ	-3,10	65	АсОН	-0,35	65
ЭГ	$0,85 \pm 0,25$	72	ДМСО	3,4	80
Пн	-0,69	42	ДМСО	1,6	82
N-МП	$-0,14 \pm 0,09$	71	ДМСО	-1,71	65
N-МП	$-0,1 \pm 0,1$	70	АН	$2,7 \pm 2$	77

востью образующихся при реакции комплексов; для реакции



величина показателя константы диспропорционирования составит

$$pK'_d = pK_d + p\text{IP}_{\text{Hg}_2\text{L}_2} + pK_{[\text{HgL}_{m+2}]^{m-}},$$

где  $\text{IP}_{\text{Hg}_2\text{L}_2}$  — произведение растворимости диспропорционирующей соли.

Изменение величин  $pK'_d$  при переходе от воды к неводному растворителю Solv связано с характером сольватации всех участвующих в равновесии (2) соединений:

$$(pK'_d)^{\text{Solv}} = (pK'_d)^{\text{H}_2\text{O}} + p\gamma_t([\text{HgL}_{m+2}]^{m-}) - m \cdot p\gamma_t(\text{L}^-). \quad (3)$$

### III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ (II) В ВОДЕ

#### 1. Электронное строение комплексов ртути

Для ртути (II) характерные координационные числа ( $n$ ) составляют 2 и 4; известны однако комплексы с  $n=5^{87}$ . Образование октаэдрических комплексов<sup>88</sup> менее характерно; например, гексааквакомплексы перхлората ртути образуются в воде лишь при малых концентрациях соли<sup>89</sup>; повышение концентрации ведет к образованию тетрааквакомплексов.

Образование донорно-акцепторных комплексов ртути происходит за счет предоставления донорным атомом лиганда неподделенной пары электронов для акцепторной  $s$ - или  $p$ -орбитали Hg(II). Донорные электроны заполняют свободные  $s$ - и  $p$ - подуровни внешнего уровня и образуют при этом гибридные  $sp^3$ -орбитали; кроме того, сам лиганд может вести себя как акцептор по отношению к электронам  $5d$ -подуровня ртути.

Заполненность  $5d$ -подуровня приводит к тому, что для комплексов ртути нехарактерен эффект стабилизации полем лигандов; стереохимия комплексов определяется исключительно размерами ионов, электростатическими силами и ковалентностью связей. Высокую устойчивость комплексов ртути объясняют<sup>90</sup> использованием гибридных  $sp^3$ -орбиталей металла и наибольшей стабильностью тетраэдрической конфигурации при координировании.

## 2. Свойства лигандов и устойчивость комплексов

Ртуть (II) относят<sup>91</sup> к типичным представителям «мягких» кислот, отождествляя последовательность изменения устойчивости комплексных частиц с последовательностью изменения прочности связи металл — лиганд. Ионы ртути образуют с большинством лигандов более прочные комплексы, чем другие *d*-элементы; это относится как к ацидокомплексам, так и к аммиакатам и комплексонатам. Устойчивость комплексов в известной мере определяется характером поляризации лигандов: рост поляризуемости лигандов в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  (падение сродства к электрону<sup>92</sup>) сочетается с увеличением в том же порядке тенденции лигандов к образованию  $\pi$ -связей и с ростом устойчивости комплексов<sup>92</sup>. Такая последовательность изменений устойчивости галогенидных комплексов ртути свидетельствует о значительной роли энтальпийной составляющей при комплексообразовании<sup>93</sup>.

Примечательной особенностью стереохимии хлорокомплексов ртути является тенденция к сохранению линейности группировки  $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ . Свободная энергия образования гидратированных комплексных ионов изменяется для галогенидных<sup>94-98</sup> и цианидных<sup>97, 99</sup> комплексов следующим образом:  $\Delta G = 22,1$  ( $\text{HgCl}_4^{2-}$ );  $29,5$  ( $\text{HgBr}_4^{2-}$ );  $41,3$  ( $\text{HgI}_4^{2-}$ );  $54,8$  ( $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ ) ккал/моль. Повышенную прочность цианидных комплексов ртути объясняют большей прочностью связи  $\text{Hg}-\text{CN}$  по сравнению с  $\text{Hg}-\text{Hal}$ <sup>97</sup>.

Увеличение устойчивости комплексных соединений связано с образованием донорной  $\pi$ -связи<sup>100</sup>; соответственно этому комплексы с донорными атомами серы, селена и фосфора ( $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ,  $\text{Ph}_2-\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{PEt}_2$ ) чрезвычайно устойчивы<sup>101, 102</sup>. Это относится также к сульфитным<sup>103</sup>, роданидным<sup>104</sup> и селеноцианатным<sup>105</sup> комплексам ртути.

Относительно низкая устойчивость характерна для комплексов ртути с «жесткими» лигандами ( $\text{Hal}^-$ ,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ); здесь преобладает образование донорно-акцепторной  $\sigma$ -связи<sup>101, 106-108</sup>.

Уменьшение прочности связи  $\text{Hg}-\text{L}$  в ряду  $\text{Se} > \text{S} > \text{N} > \text{O}$  характерно для атомов с заполненными *d*-орбиталями, которые способны к образованию  $d_\pi-d_\pi$ -связи с атомами, располагающими вакантными *d*-орбиталями<sup>90</sup>. Устойчивость аминоккомплексов превышает устойчивость карбоксилатных примерно на 10 порядков; связь  $\text{Hg}-\text{N}$  в 2—2,5 раза прочнее связи  $\text{Hg}-\text{O}$  и  $\text{Hg}-\text{C}$  (энергия последней составляет 24—36 ккал/моль<sup>109</sup>).

Комплексы ртути с карбоновыми кислотами<sup>110-118</sup> и оксикислотами<sup>113-115</sup> имеют обычно состав 1:1 (реже 1:2) и характеризуются невысокой прочностью ( $\lg K_{\text{уст}} \leq 8$ ). Замена в молекуле лиганда атома кислорода на серу ведет к резкому увеличению устойчивости комплексов, характерному для тиокарбоксилатов<sup>119-122</sup> и производных унитиола<sup>123, 124</sup>.

*Основность атома азота и устойчивость комплексов.* Прочность донорно-акцепторной связи между атомами азота и ртути определяется плотностью электронного облака на атоме азота. Устойчивость комплексов ртути с азотсодержащими лигандами тем выше, чем больше основность лигандов; эта зависимость сохраняется для лигандов различной природы<sup>125-127</sup> и может быть представлена уравнениями:

$$\lg K_{\text{HgL}} = 1,08 \text{ p } K_{\text{HL}} - 0,53 \text{ (амины)}$$

$$\lg K_{\text{HgL}} = 0,91 \text{ p } K_{\text{HL}} + 1,81 \text{ (барбитураты)}$$

$$\lg K_{\text{HgL}} = 1,25 pK_{\text{HL}} + 1,48 \text{ (сульфамиды)}$$

$$\lg K_{\text{HgL}} = 0,73 pK_{\text{HL}} + 1,01 \text{ (оксипиридины и оксипиримидины)}$$

Стерические затруднения и наличие в составе лигандов функциональных групп, способных к взаимодействию с Hg (II), вызывают отклонения графиков  $\lg K_{\text{HgL}}$  от прямых. Аналогичные зависимости характерны и для комплексонов ртути. Наклон таких прямых обычно зависит<sup>128</sup> от потенциала ионизации центрального атома и от поляризации лигандов ионом металла. Для алифатических аминов такие зависимости имеют тангенсы углов наклона, близкие к единице; по мере усиления способности иона металла к образованию  $d_{\pi}$ -связей и с увеличением стабилизации в поле лигандов углы наклона возрастают. Линейность таких зависимостей выполняется лишь для рядов лигандов, взаимноподобных в структурном отношении, образующих одинаковое число хелатных циклов и обладающих одинаковой способностью к образованию  $\pi$ -связей.

Производные пиридина вступают во взаимодействие с ионами ртути (II) тремя возможными путями: координацией карбонильного кислорода ртутной соли с нейтральным лигандом; электрофильной атакой со смещением протона и образованием связи Hg—C; электрофильной атакой с образованием связи N—Hg<sup>129</sup>. Алкиламины<sup>130–133</sup>,  $\pi$ -электронные системы (пиридин<sup>132</sup> и анилин<sup>134</sup>) и аминокислоты<sup>135–137</sup> слабее связывают ионы ртути, чем другие азотсодержащие лиганды, (пурины, пиримидины, имидазол).

**Циклообразование и устойчивость комплексов.** Наличие трех пятичленных циклов в комплексе Hg (II) с ЭДТА обуславливает высокую устойчивость комплекса<sup>138</sup>. Аналогичную структуру имеют комплексы ртути с триэтилендиаминтетрауксусной<sup>139</sup>, 1,2-диаминциклогексантирауксусной<sup>140</sup>, диэтилентриаминпентауксусной<sup>141</sup>, триэтилентетрамингексауксусной<sup>142</sup> кислотами. Усиление основных свойств этих лигандов по сравнению с ЭДТА приводит к упрочению комплексов ртути.

Устойчивость соединений ртути с комплексами общей формулы  $(\text{HOOCN})_2-(\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  изменяется нелинейно с ростом  $x$ , достигая минимума для шестичленных циклов ( $x=3$ ). Дальнейшее увеличение  $x$  ведет к упрочению комплексонов: при увеличении размеров цикла уменьшается его напряжение, обусловленное изгибанием  $sp$ -орбиталей иона ртути<sup>90</sup>.

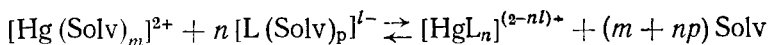
Комплексы с нитрилтриацетатом<sup>145</sup>, этилендиаминдималоновой, этилендиаминдиглутаровой<sup>142</sup>, пропилендиаминтетрауксусной<sup>143</sup>, диметилэтилендиаминтетрауксусной<sup>146</sup>, этиленди-сульфидиуксусной кислотами<sup>144</sup> и другими комплексами<sup>145, 146</sup> имеют невысокие значения констант устойчивости ( $\lg K_{\text{уст}} \leq 17$ ). Введение серы в молекулу комплексона приводит к резкому упрочению комплексонатов фталилтетрауксусной кислоты:  $\lg K_{\text{уст}}[\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}] = 45$ <sup>147</sup>.

**Олефиновые комплексы.** Многочисленные реакции превращения олефинов идут через образование промежуточных соединений олефинов с атомами ртути; высокая прочность связи ртуть — олефин обусловлена участием в комплексообразовании как  $\sigma$ -донорных, так и  $\pi$ -акцепторных орбиталей. Активация олефинов комплексами ртути и других металлов<sup>148</sup> сводится к разрыхлению и понижению кратности связи  $\text{C}=\text{C}$ , а также к увеличению положительного заряда на углеродных атомах за счет образования трехчленного цикла, где ион металла играет роль гетероатома. Константы устойчивости этиленового, пропиленового и циклогексенового комплексов ртути составляют<sup>149, 150</sup> соответственно  $1,4 \cdot 10^4$ ;  $1,9 \cdot 10^4$  и  $2,2 \cdot 10^4$ .

#### IV. КОМПЛЕКСЫ РТУТИ В СМЕШАННЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

##### 1. Свойства растворителей и устойчивость комплексов

Образование комплексов ртути в неводных растворителях определяется характером сольватации ионов ртути и лигандов: если устойчивость комплексных частиц  $[\text{HgL}_n]^{(2-n)+}$  выше устойчивости сольваток комплексов  $[\text{Hg}(\text{Solv})_m]^{2+}$  и  $[\text{L}(\text{Solv})_p]^{l-}$ , то лиганды  $\text{L}^{l-}$  более или менее легко вытесняют молекулы растворителя из внутренней координационной сферы сольватоккомплекса ртути:



В противном случае устойчивость комплексов  $[\text{HgL}_n]^{(2-n)+}$  невелика. В большинстве смешанных растворителей влияние органического со- растворителя на устойчивость комплексов может быть объяснено с электростатических позиций, описываемых уравнением Борна: действительно, зависимость  $\lg K$  от  $1/\epsilon$  линейна для галогенидных, роданидных и цианидных комплексов ртути в водно-пиридиновых растворах<sup>81</sup>, для цианидных комплексов — в смесях вода — этаноламин и вода — этилендиамин<sup>86</sup>, для хлоридных комплексов — в водно-метанольных<sup>151</sup>, этаноламинных и этанольных<sup>152</sup> смесях. Отсутствие линейности такой зависимости для системы N-метилацетамида — диметилформаид объясняют<sup>44</sup> значительными донорными свойствами N-метилацетамида по отношению к Hg (II): специфическое взаимодействие ионов ртути с растворителем может вносить существенный вклад в изменение устойчивости комплекса при изменении состава среды.

Введение в водные растворы донорно-активных растворителей приводит к ослаблению гидратации и повышению координационного числа до  $n > 4$ . В чистых же неводных растворителях сольватация ионов может уменьшить координационные возможности ионов. Так, в водно-метанольных (до 10 M MeOH) и водно/этанольных (9 M EtOH) смесях образуются роданидные комплексы ртути  $[\text{Hg}(\text{SCN})_n]^{(2-n)+}$  с  $n$ , равным 5, а в водно-ацетоновых (10 M ацетона) — даже 6<sup>158</sup>; в чистых этаноле и ацетоне  $n$  обычно не превышает 4. Аналогично при образовании ацетатных комплексов в воде и метаноле  $n$  не превышает 3, а в этаноле и этиленгликоле снижается до 2<sup>111, 112</sup>.

Литературные сведения по устойчивости комплексов ртути в неводных растворителях многочисленны: известны данные для галогенидных и цианидных комплексов в метаноле<sup>153–155</sup>, этаноле<sup>152–154</sup>, ацетоне<sup>153, 154</sup>, этиленгликоле<sup>156</sup>, пирролидоне<sup>43</sup>, N-метилпирролидоне<sup>70, 71</sup>, диметилформамиде<sup>39, 72, 154, 157–161</sup>, диметилацетамиде<sup>39, 162</sup>, N-метилацетамиде<sup>44</sup>, этилендиамина<sup>85</sup>, этаноламина<sup>152</sup>, пиридине<sup>41</sup>, жидком аммиаке<sup>163</sup>, ацетонитриле<sup>35, 164–168</sup>, диметилсульфоксиде<sup>79, 82, 158–160</sup>. Отмечена высокая прочность моно- и диэаноламиновых комплексов ртути в этаноле<sup>152</sup>, дитизиновых, тиомочевинных и тиацетатных комплексов — в диметилформамиде<sup>39, 169</sup>.

Значительная сольватация ионов тяжелых металлов в апротонных дипольных растворителях<sup>28, 170</sup> должна бы повлечь за собой падение устойчивости ртутных комплексов в этих средах по сравнению с их устойчивостью в воде. Считая практически одинаковыми электронодонорные характеристики диметилсульфоксида, диметилформамида и диметилацетамида, следовало бы ожидать равной устойчивости комплексов в этих растворителях. Однако устойчивость комплексов определяется, по-видимому, не столько величиной донорного числа (хотя безусловно образование комплексов облегчается при уменьшении донорных

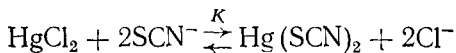
чисел среды<sup>172</sup>) и диэлектрической проницаемости, сколько энергий сольватации анионов — лигандов и комплексных частиц. Слабая сольватация анионов в апротонных дипольных растворителях<sup>173</sup> приводит к возрастанию устойчивости координированных иодокомплексов в этих средах на 1—5 порядков, хлоро- и бромосоединений — на 10—15 порядков по сравнению с устойчивостью тех же частиц в воде. В водных растворах устойчивость комплексов ртути возрастает в ряду:  $\text{HgCl}_2 < \text{HgCl}_4^{2-} < \text{Hg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{HgBr}_2 < \text{HgBr}_4^{2-} < \text{HgI}_2 < \text{HgI}_4^{2-}$ . Этот ряд меняется для апротонных дипольных растворителей<sup>4</sup>; в диметилсульфоксиде и диметилформамиде, например, он имеет вид:  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 < \text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-} < \text{HgCl}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{HgI}_2 < \text{HgCl}_4^{2-} < \text{HgBr}_4^{2-} < \text{HgI}_4^{2-}$ .

В спиртовых растворах галогенидов ртути преобладают<sup>154, 156</sup> комплексы  $\text{HgHal}_3^-$  и  $\text{HgHal}_4^{2-}$  (положение, аналогичное водным растворам<sup>174</sup>), устойчивость которых однако невысока: в метаноле  $K_{\text{уст}}$  для  $\text{HgI}_3^-$  составляет<sup>152</sup> величину  $(1,10—1,86) \cdot 10^4$ . В ацетоне отмечено присутствие лишь  $\text{HgBr}_3^-$ , для которого  $\lg K_{\text{уст}} = 3,3$ <sup>154, 175</sup>. Устойчивость сольваток комплексов иодида ртути со спиртами и ацетоном уменьшается в ряду: метанол > пропанол > бутанол > гексанол > ацетон<sup>176</sup>.

Теплота образования иодидных комплексов ртути в амидах и сульфоксидах не зависит от радиуса внешнесферного катиона<sup>159</sup>: комплексы  $\text{HgI}_3^-$  и  $\text{HgI}_4^{2-}$  очень прочны. Логарифмы констант устойчивости их соответственно равны 30,4 и 32,6 в диметилсульфоксиде<sup>80</sup>; 33,3 и 37,3 в диметилформамиде<sup>39</sup>. Образование галогенидных и роданидных комплексов ртути в этих растворителях сопровождается экзотермическим эффектом; в диметилформамиде теплоты образования аналогичных по составу комплексов выше, чем в диметилсульфоксиде<sup>160</sup>. Особенно устойчивы комплексы в ацетонитриле, где существуют частицы  $\text{HgL}_3^-$ ,  $\text{HgL}_4^{2-}$  и  $\text{Hg}_2\text{L}_5^{164}$ .

## 2. Шкалы устойчивости ртутных комплексов

Интерпретация измерений и сравнение устойчивости комплексных частиц в различных растворителях становятся возможным при использовании концепции ионных активностей; величины  $p\gamma_i(\text{Hg}^{2+})$  служат основой для построения шкал, характеризующих относительное сродство лигандов к ионам  $\text{Hg}^{2+}$ ; некоторые из таких шкал  $p\text{Hg}^{2+}$  представлены на рис. 1. Шкалы сдвинуты по отношению к шкале устойчивости ртутных комплексов в воде на величину, равную  $p\gamma_i(\text{Hg}^{2+})$ <sup>62</sup>; начало каждой из шкал соответствует значению  $[\text{Hg}(\text{Solv})_m^{2+}] = 1$  г-ион/л. Чем более сдвинута вниз шкала  $p\text{Hg}^{2+}$  в некотором растворителе Solv, тем выше способность молекул Solv вытеснять расположенные выше лиганды  $\text{L}^{i-}$  из внутренней координационной сферы комплексных соединений. Величины логарифмов констант обменных равновесий соответствуют расстоянию между соответствующими парами «донор — акцептор лиганда» по шкале  $p\text{Hg}^{2+}$  в единицах  $\lg K$ . Так, в воде реакция



идет вправо ( $\lg K = 3,6$ ); в диметилформамиде и диметилсульфоксиде реакция меняет направление (соответственно  $\lg K = -6,4$  и  $-5,1$ ); в N-метилпирролидоне любой из галогенидов вытесняет роданид-ион из его комплексов со ртутью.

Очевидно, что удаление следов воды из слабо сольватирующих катионов  $\text{Hg}^{2+}$  растворителей (ацетонитрил, нитрометан, трифторуксусная кислота) становится особенно важным: в водно-ацетонитрильных смесях вплоть до значительных концентраций ацетонитрила молекулы воды



Выражение (4) использовано<sup>54</sup> для расчета коэффициентов активности комплексов ртути. Апротонные дипольные растворители слабо сольватируют анионные комплексы ртути: для хлоридного комплекса предельной координации ( $n=4$ ) величины  $p\gamma_i$  равны: в диметилформамиде 8,8; в диметилсульфоксиде 7,7; в диметилацетамиде 10,1. Слабая сольватация катионных и молекулярных комплексов ртути в гидроксилсодержащих растворителях приводит к увеличению активности этих комплексов в реакциях электрофильного присоединения к олефинам.

Записанное для произведений растворимости ПР малорастворимых соединений ртути (I) аналогичное выражению (4) соотношение (5)

$$p\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{L}_2}^{\text{Solv}} = p\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{L}_2}^{\text{H}_2\text{O}} + p\gamma_i(\text{Hg}_2^{2+}) + 2p\gamma_i(\text{L}^-) \quad (5)$$

позволяет, используя ионные активности и известные величины ПР<sub>Hg<sub>2</sub>L<sub>2</sub></sub> в воде, проводить расчет растворимости солей ртути (I) в неводных растворителях и решать с помощью уравнения (3) вопрос о диспропорционировании галогенидортутных электродов, сравнения при измерениях в неводных средах. Такие расчеты показали отсутствие диспропорционирования малорастворимых солей ртути (I) в отсутствие избытка лигандов даже в апротонных дипольных растворителях. При избытке лигандов (что типично для электродов второго рода) галогениды ртути устойчивы к диспропорционированию в спиртах, формамиде и уксусной кислоте<sup>177</sup>.

### 3. Корреляции в рядах комплексов и сольватов ртути

Экспериментальное определение констант равновесия ртутных систем как в воде, так и в неводных растворителях осложняется протеканием реакций сольволиза и диспропорционирования. В связи с этим интересно проследить возможность использования методов сравнительного расчета для прогнозирования устойчивости комплексов ртути (II) и коэффициентов активности ионов.

*Соотношение констант последовательных ступеней координации.* Последовательные константы равновесия отдельных стадий для ряда одноядерных комплексов, образуемых ионом металла с одинаковыми лигандами, обычно убывают по величине, как и следует ожидать на основании рассмотрения статистических факторов, стерических эффектов и кулоновского взаимодействия<sup>90</sup>. По Бьерруму<sup>23, 108</sup>, устойчивость комплексов последовательных ступеней координации определяется соотношением:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(N - n + 1)(n + 1)}{(N - n) \cdot n} \quad (6)$$

где  $k_n$ ,  $k_{n+1}$  — константы устойчивости  $n$ -ой и  $(n+1)$ -ой ступеней координации,  $N$  — максимальное координационное число иона. Однако уравнением (6) невозможно полностью охарактеризовать устойчивость последовательно образующихся комплексных частиц ртути (II): поляризационные, статистические и сольватационные эффекты вызывают отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (7)<sup>92</sup>:

$$\frac{\lg K_n}{n} = \lg k_1 - \lambda(n - 1) \quad (7)$$

Отклонения особенно велики для второй ступени координации в водных растворах и достигают 1,9 единиц  $\lg K$ <sup>54</sup>. Эта ступень характеризуется высокой устойчивостью комплексов, что связано с изменением

структуры комплексных частиц при последовательном их образовании. Так, комплекс  $\text{HgCl}^+$  — искаженный тетраэдр с атомом Hg в центре, ионом  $\text{Cl}^-$  и тремя молекулами воды в вершинах;  $\text{HgCl}_2$  — сплюснутый октаэдр, в вершинах которого находятся хлорид-ионы (в *транс*-положении) и четыре молекулы воды (в углах квадрата);  $\text{HgCl}_3^-$  — искаженный тетраэдр с молекулой воды в одной из вершин; наконец,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  — правильный тетраэдр<sup>178</sup>. Второй ступени координации комплексов ртути в воде соответствует наибольшая экзотермичность. С ростом  $n$  усиливается внешнесферная гидратация комплексов, что, в сочетании со структурными изменениями, приводит к уменьшению экзотермичности последующих ступеней комплексообразования<sup>178, 179</sup>.

Зависимости  $\lg K_n/n$  от  $n$  для комплексов ртути в неводных растворителях линейны, что позволяет определить приближенные значения констант устойчивости комплексов состава  $\text{HgL}^+$  в метаноле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилацетамиде и аммиаке<sup>54</sup>.

*Связь электрохимических и спектральных проявлений сольватации.* В литературе описаны<sup>180</sup> многочисленные примеры симбатного изменения электрохимических и спектральных характеристик соединений. Действительно, окислительно-восстановительные потенциалы пропорциональны энергиям низшей вакантной и высшей занятой МО, а частота длинноволнового поглощения в электронном спектре — разнице энергий этих двух фронтальных МО. В ряду сольваток комплексов ртути существует<sup>30, 31, 65</sup> линейная корреляция между изменениями стандартного потенциала  $\Delta E^0$  (потенциала полуволны  $\Delta E_{1/2}$ ) и сольватохромным эффектом; для протонных и апротонных дипольных растворителей эти зависимости соответственно имеют вид

$$\Delta E^0 = -0,67 (\Delta \lambda_{\max}) + 6,33; \quad (8)$$

$$\Delta E_{1/2} = -2,20 (\Delta \lambda_{\max}) - 1,32. \quad (9)$$

Эмпирические выражения (8) и (9) могут быть использованы для предсказания некоторых спектральных свойств на основе предварительных электрохимических измерений.

*Корреляции коэффициентов активности и свойств растворителей.* Зависимости величин  $\lg \gamma_i(\text{Hg}_n^{2+})$  от обратных значений диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon$  и показателей констант автопротолиза  $pK_a$  растворителей обычно нелинейны<sup>65</sup>. Разброс точек указывает на значительную роль специфической сольватации: благодаря наличию незаполненных  $6s$ -орбиталей ртути возможно донорно-акцепторное взаимодействие ее ионов с неподеленными парами электронов молекул растворителей. Однако для растворителей одной природы (одноатомные алифатические спирты) наблюдаются<sup>29</sup> четкие линейные зависимости между  $p\gamma_i(\text{Hg}_n^{2+})$  и  $\frac{1}{\epsilon}$  ( $pK_a$ ). Зависимость  $\lg \gamma_i(\text{Hg}_n^{2+})$  от донорных чисел  $DN$  растворителей линейна<sup>29</sup> при  $DN > 10$ ; нелинейность зависимости в области малых значений донорных чисел может быть связана с ассоциацией ионов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью и малой сольватирующей способностью.

*Корреляции в ряду изоэлектронных ионов.* Линейность соотношений между изменениями энтальпии комплексообразования ионов изоэлектронного строения и близких радиусов<sup>101, 108</sup> позволяет предполагать наличие линейности и в изменении устойчивости комплексов. Такие зависимости для ионов ртути (II) и серебра (I) в воде, диметилсульфоксиде и диметилформамиде описываются<sup>54</sup> уравнениями:

$$\lg K_{\text{AgX}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,67 \lg K_{\text{HgX}_2}^{\text{H}_2\text{O}} - 4,7,$$

$$\lg K_{\text{AgX}_2^-}^{\text{ДМСО}} = 0,57 \lg K_{\text{HgX}_2}^{\text{ДМСО}} - 0,75,$$

$$\lg K_{\text{AgX}_2^-}^{\text{ДМФА}} = 0,71 \lg K_{\text{HgX}_2}^{\text{ДМФА}} - 0,52,$$

которые могут быть использованы для оценки устойчивости молекулярных комплексов ртути по данным для аналогичных комплексов серебра. Методы сравнительного расчета могут быть использованы и для приближенной оценки коэффициентов активности переноса ионов  $\text{Hg}_n^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Некоторые из таких зависимостей приведены на рис. 2. Литературные данные особенно многочисленны для ионов серебра; использование зависимостей, аналогичных приведенным выше, позволяет оценивать не только величины констант устойчивости комплексов и коэффициентов активности ионов, но и значения констант устойчивости сольваток комплексов и стандартных потенциалов ртутных систем.

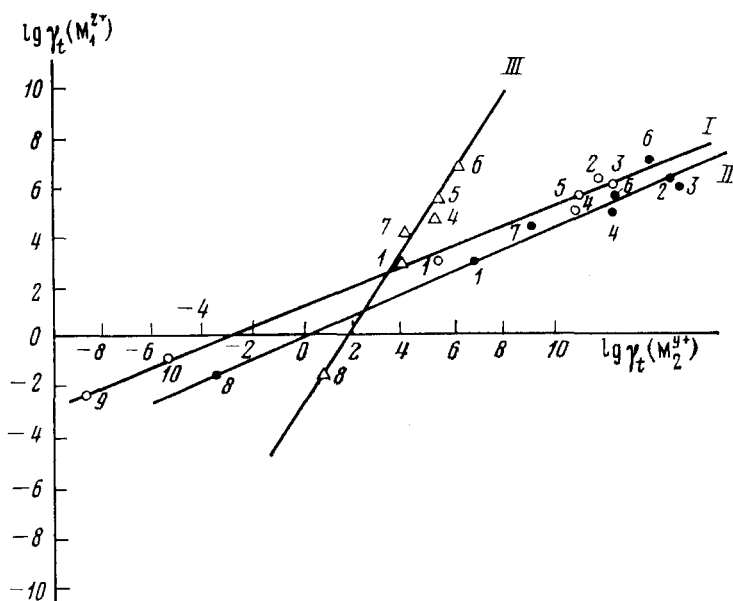


Рис. 2. Зависимости  $\lg \gamma_t(M_1^{2+})$  от  $\lg \gamma_t(M_2^{y+})$  для пар ионов:  $\text{Ag}^+ - \text{Hg}^{2+}$  (I),  $\text{Ag}^+ - \text{Hg}_2^{2+}$  (II),  $\text{Ag}^+ - \text{Pb}^{2+}$  (III) в растворах ЭГ (1), Пн (2), N-МП (3), ДМФА (4), ДМАА (5), ДМСО (6), N-МА (7), ПК (8), НМ (9), АсОН (10)

Приведенные данные свидетельствуют о весьма интенсивном развитии в последние годы химии комплексных соединений ртути. Это связано, помимо широкого использования соединений ртути, с усилиями, направленными на создание теории растворов. При всем несовершенстве состояния теоретических основ неводной титриметрии нет сомнений, что использование количественных характеристик сольватационных процессов — ионных коэффициентов активности — может служить надежным критерием обоснованного выбора растворителя. Такой подход к реакциям комплексообразования ртути открывает новые возможности, позволяя прогнозировать значения констант равновесия реакций с участием соединений ртути и проводить расчет активностей реагирующих комплексных или простых форм ртути.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Файзуллина, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 34, 941 (1964).
2. Б. Г. Ершов, С. Д. Мариничева, А. К. Пикаев, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 488.
3. R. L. Deming, A. L. Allred, A. R. Dahl, A. W. Herlinger, M. O. Kestner, J. Am. Chem. Soc., 98, 4132 (1976).
4. B. D. Cutforth, R. J. Gillespie, P. K. Ummat, Rev. chim. miner., 13, 119 (1976).
5. G. Infeld, L. G. Sillen, Svensk. Kem. Tid., 58, 104 (1946); C. A., 40, 7042 (1946).
6. J. D. Corbett, Inorg. Chem., 1, 700 (1962).
7. J. Yamane, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 81, 4438 (1959); 82, 2123 (1960).
8. T. H. Wirth, N. Davidson, Там же, 86, 4325 (1964).
9. K. Brodersen, N. Hacke, Chem. Ber., 107, 3260 (1974).
10. Ph. A. W. Dean, D. G. Ibbott, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 11, 119 (1975).
11. K. Brodersen, L. Kunkel, Chem. Ber., 91, 2698 (1958).
12. И. П. Рязанов, В. Д. Чистова, Тр. Магнитогорского горно-металлург. ин-та, 16, 146 (1958).
13. Ph. A. W. Dean, D. G. Ibbott, J. B. Stothers, Canad. J. Chem., 54, 166 (1976).
14. R. C. Elder, J. Halpen, J. S. Pond, J. Am. Chem. Soc., 89, 6877 (1967).
15. R. A. Potts, A. L. Allred, Inorg. Chem., 5, 1066 (1966).
16. E. Hayek, Z. anorg. allgem. Chem., 223, 382 (1935).
17. C. E. Vanderzee, J. A. Swanson, J. Chem. Thermodyn., 6, 17 (1974).
18. C. E. Vanderzee, M. L. Rodenburg, R. L. Berg, Там же, 6, 827 (1974).
19. G. Hepler, G. Olofsson, Chem. Rev., 1975, 585.
20. H. West, Krist. Z., A91, 480 (1935).
21. S. Hietanen, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 6, 747 (1952).
22. P. S. Benes, Inorg. Nucl. Chem., 31, 1523 (1969).
23. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, пер. с англ. под ред. И. В. Тананаева, М., ИЛ, 1961.
24. J. Ley, Z. phys. Chem., 30, 248 (1899).
25. A. B. Garette, W. W. Howell, J. Am. Chem. Soc., 61, 1730 (1939).
26. I. A. Ahlberg, Acta Chem. Scand., 16, 887 (1962).
27. S. F. Lincoln, Coord. Chem. Rev., 6, 309 (1971).
28. D. Bauer, M. Bréant, in Electroanalytical Chemistry, ed. A. J. Bard, v. 8, M. Dekker, N. Y., 1975.
29. Л. Н. Баятинская, Т. В. Курченко, Ж. общ. химии, 46, 1113 (1976).
30. А. П. Крешков, Л. Н. Баятинская, Т. В. Курченко, Л. Е. Багдасарян, Там же, 43, 1757 (1973).
31. Л. Н. Баятинская, Т. В. Курченко, Ж. неорг. химии, 21, 1449 (1976).
32. H. Montes, Thèse doct. sci., Univ. de Lyon, 1972.
33. M. Le Démézet, Thèse doct. sci., Univ. de Brest, 1970.
34. J. F. Coetzee, J. J. Campion, J. Am. Chem. Soc., 89, 2513 (1967).
35. J. F. Coetzee, J. J. Libermann, J. J. Campion, Anal. Chem., 45, 343 (1973).
36. J. Courtot-Coupez, M. Le Démézet, A. Laouenan, C. Madec, J. Electroanal. Chem., 29, 21 (1971).
37. M. Bréant, G. Demange-Guerin, Bull. soc. chim. France, 1969, 2935.
38. M. Bréant, M. Porteix, Compt. rend., 273C, 1069 (1971).
39. M. Bréant, Analyse et utilisation de la formation de complexes dans les amides, Session de perfectionnement du CAST, Rapport, Lyon, 1971.
40. В. А. Плесков, Успехи химии, 16, 254 (1947).
41. A. Jaulmes, J. electroanal. Chem., 54, 297 (1974).
42. H. Montes, C. Sinicki, Compt. rend., 267C, 1123 (1968).
43. M. Bréant, Bull. soc. chim. France, 1971, 725.
44. A. E. Pucci, J. Vedel, B. Trémillon, J. Electroanal. Chem., 22, 253 (1969).
45. J.-C. Bardin, Thèse doct. sci., Univ. de Paris VI, 1972.
46. J. C. Touller, Thèse doct. sci., Univ. de Paris VI, 1970.
47. H. Strehlow, in The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, ed. J. J. Lagowsky, Acad. Press, N. Y., 1966.
48. Неводные растворители, ред. Т. Ваддингтон, «Химия», Л., 1971.
49. M. H. Abraham, J. F. C. Oliver, J. A. Richards, J. Chem. Soc., 1970A, 203.
50. Л. Н. Баятинская, Т. В. Курченко, Ж. аналит. химии, 31, 957 (1976).
51. Л. Н. Баятинская, Т. В. Курченко, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, сб. Физическая химия и электрохимия, 61, 104 (1974).
52. А. Р. Kreshkov, L. N. Balyatinskaya, Intern. Congress on Analytical Chemistry, Abstr. of Papers, Kyoto, Japan, 1972, p. 569.
53. А. Р. Kreshkov, L. N. Balyatinskaya, IV Intern. Conf. on Non-Aqueous Solutions Abstr. of Papers, Vienna, Austria, 1974, p. 26.
54. Л. Н. Баятинская, Ж. неорг. химии, 20, 3210 (1975).

55. P. Biscorini, L. Fusino, G. D. Nivallini, A. Maugia, G. Pelizzi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1846.
56. C. C. Addison, D. W. Amos, D. Sutton, J. Chem. Soc., 1968A, 2285.
57. B. Kamenaar, D. Grdenic, Inorg. Chim. Acta, 3, 25 (1969).
58. Yu-Keung Sze, D. E. Irish, Canad. J. Chem., 53, 427 (1975).
59. D. B. Brown, M. B. Robin, Inorg. Chim. Acta, 3, 644 (1969).
60. J. F. Coetzee, D. C. McGuire, J. L. Hedrick, J. Phys. Chem., 67, 1814 (1963).
61. P. C. Ньюхолм, Успехи химии, 32, 354 (1963).
62. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal-Ions Complexes, The Chem. Soc., Burlington House, London, 1964.
64. M. Bréant, J. Georges, Bull. soc. chim. France, 1972, 382.
65. Л. Н. Балятинская, Т. В. Курченко, Электрохимия, 12, 1882 (1976).
66. А. П. Крешков, Л. Н. Балятинская, Т. В. Курченко, II Всесоюзн. дискуссия «Взаимодействие ионов с водой и другими молекулами», тезисы, Тбилиси, 1973, стр. 80.
67. Н. Е. Хомутов, Ж. физ. химии, 43, 3223 (1968).
68. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», М., 1976.
69. Ю. А. Невская, П. И. Короткова, Т. Н. Сумарокова, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1973, 36.
70. H. C. Montes, C. Sinicki, Compt. rend., 278C, 45 (1974).
71. M. Bréant, J. Georges, J.-L. Imbert, D. Schmitt, Ann. Chim., 6, 245 (1971).
72. J. Georges, Thèse 3-e cycle, Univ. de Lyon, 1972.
73. D. Bauer, Bull. soc. chim. France, 1968, 4313.
74. M. Bréant, C. Buisson, J. Electroanal. Chem., 24, 1042 (1970).
75. Nguyen Van Kiet, M. Bréant, Compt. rend., 264C, 145 (1967).
76. O. Duschek, V. Gutmann, Z. anorg. allgem. Chem., 24, 243 (1970).
77. J. J. Campion, Ph. D. Thesis, Univ. of Pittsburgh, 1966.
78. J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 79, 1852 (1957).
79. M. L'Her, Thèse doct. sci., Univ. de Brest, 1973.
90. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, Современная химия координационных соединений, пер. с англ. под ред. Я. К. Сыркина, М., ИЛ, 1963.
81. N. Rayen-Baldy, M. Machtinger, Там же, 1968, 2221.
82. В. И. Самойленко, В. И. Ляшенко, Н. В. Полищук, Ж. неорган. химии, 19, 2984 (1974).
83. J. Bessière, Bull. chim. France, 1966, 2600.
84. M. Grall, Там же, 1965, 1853.
85. M. Bigois, J.-C. Touller, B. Tremillon, Там же, 1965, 1847.
86. C. B. Agurto-Cid, M. Machtinger, Там же, 1965, 191.
87. M. Ciampolini, A. Cristini, A. Diaz, G. Ponticelli, Inorg. Chim. Acta, 7, 549 (1973).
88. G. Johansson, Acta Chem. Scand., 25, 2787 (1971).
89. J. Celeda, V. Jedinakova, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 271 (1967).
90. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, Современная химия координационных соединений, пер. с англ. под ред. Я. К. Сыркина, М., ИЛ, 1963.
91. Structure and Bonding, ed. C. K. Jorgensen, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1968, p. 118, 144.
92. C. L. Van Panthaleon Van Eck, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 72, 49, 529 (1953).
93. R. P. W. Williams, J. Phys. Chem., 58, 121 (1954).
94. L. Ciavatta, M. Grimaldi, Inorg. Nucl. Chem., 30, 197 (1968).
95. O. Bethge, J. Jonevall-Westöö, L. G. Sillén, Acta Chem. Scand., 2, 828 (1948); C. A., 43, 4545 (1949).
96. J. Quarfort, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 3, 5051 (1949).
97. А. А. Гринберг, Физическая химия комплексных соединений, Избранные труды, «Наука», Л., 1972.
98. A. Zaidler, D. M. Czakis-Sulikowska, Zest. nauk. Pr. Plodz, 205, 21 (1974).
99. J. J. Christensen, R. M. Izatt, D. Eatough, Inorg. Chem., 4, 1278 (1965).
100. Л. П. Полинг, Природа химической связи, ИЛ, М., 1967.
101. R. D. Hancock, N. P. Finkelstein, A. Evers, Inorg. Nucl. Chem., 34, 3747 (1972).
102. В. Ф. Торопова, Ж. неорг. химии, 1, 243 (1956).
103. C. J. Nyman, T. Salazar, Anal. Chem., 33, 1467 (1961).
104. L. Ciavatta, M. Grimaldi, Inorg. Chem. Acta Rev., 4, 312 (1970).
105. В. Ф. Торопова, Е. А. Белая, Уч. зап. Казанского ун-та им. В. И. Ленина, 115, 61 (1955).
106. R. D. Hancock, N. P. Finkelstein, Inorg. Nucl. Chem., 36, 2539 (1974).
107. S. Hietanen, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 6, 747 (1952); C. A., 47, 2577 (1953).
108. J. J. Bullock, D. J. Tuck, J. Chem. Soc., 1965, 1877.
109. Б. К. Нефедова, Я. Т. Эйдус, Кинетика и катализ, 16, 524 (1975).
110. А. П. Крешков, Л. Н. Балятинская, Ж. общ. химии, 41, 276 (1971).
111. А. П. Крешков, Л. Н. Балятинская, в сб. Физическая химия растворов, М., «Наука», 1972, стр. 169.
112. А. П. Крешков, Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Миляев, А. В. Филонова, Ж. неорг. химии, 19, 77 (1974).

113. Л. П. Лисовая, Л. Н. Ушеренко, Н. А. Скорик, В. Н. Кумок, Там же, 8, 961 (1963).  
114. G. R. Lenz, A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 4, 378 (1968).  
115. A. Salahuddin, *J. pract. Chem.*, 37, 230 (1968).  
116. Н. А. Скорик, В. Н. Кумок, В. Д. Серебrenников, *Ж. неорг. химии*, 12, 2711 (1967).  
117. S. S. Dube, S. S. Dhindsa, *Canad. J. Chem.*, 48, 1007 (1970).  
118. B. C. Tewari, N. N. Srivastava, *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2441 (1973).  
119. В. Ф. Торопова, О. Ю. Тимофеева, в сб. Исследования по электрохимическим методам анализа, вып. 4, ч. 2, Казанский ун-т, Казань, 1974, стр. 52.  
120. M. K. Koul, K. P. Dubey, *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2571 (1973).  
121. А. А. Гундорица, А. Н. Сергеева, *Ж. неорг. химии*, 21, 918 (1976).  
122. Ю. И. Усатенко, Л. И. Ситало, *Ж. аналит. химии*, 29, 35 (1974).  
123. А. Т. Пилипенко, О. П. Рябушко, Н. Д. Емченко, *Укр. хим. ж.*, 41, 951 (1975).  
124. О. Т. Рябушко, А. Т. Пилипенко, Л. О. Кривохижина, Там же, 39, 1293 (1973).  
125. Л. Н. Баятинская, Ю. Ф. Милев, Л. Г. Бабанкова, *Ж. аналит. химии*, 31, 963 (1976).  
126. Л. Н. Баятинская, Ю. Ф. Милев, *Координ. химия*, 2, 1594 (1976).  
127. D. K. Roe, D. B. Masson, C. J. Nymann, *Anal. Chem.*, 33, 1464 (1961).  
128. G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider, H. Senn, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1147 (1955).  
129. Samir Mansy, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 14, 287 (1975).  
130. R. R. Goddard, B. D. Lodam, S. O. Aiyaye, M. J. Campbell, *J. Chem. Soc.*, 1969A, 506.  
131. R. O. Gould, H. M. Sulton, Там же, 1970A, 1185.  
132. J. E. Prue, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 33, 963, 974, 995 (1950).  
133. P. Brooks, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2118 (1960).  
134. R. Ferreira, E. Ben-Zwi, E. Yamane, J. Vasilevskis, N. Davidson, *Advances Chem. Coord. Compounds*, MacMillan Co., N. Y., 1961, p. 457.  
135. В. И. Супрунович, М. Б. Куликовская, Ю. И. Усатенко, *Хим. технол., Респ. межвуз. научно-технический сборник*, вып. 17, 1971, стр. 191.  
136. E. R. Clark, A. E. Martell, *Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 911 (1970).  
137. В. Т. Крумина, К. В. Астахов, С. А. Бабков, В. И. Корнев, *Ж. неорг. химии*, 12, 3356 (1967).  
138. V. Simeon, B. Svisiz, K. Voloder, *Monatshefte für Chemie*, 100, 1854 (1969).  
139. F. Eplattener, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1793 (1964).  
140. Hsen Iong-Ming, Wu Shio-Fu, Chuang Tung-Yong, *Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1655 (1965).  
141. Ф. М. Тумона, В. А. Павличенко, Ю. И. Усатенко, *Укр. хим. ж.*, 36, 204 (1970).  
142. K. H. Schroder, *Acta Chem. Scand.*, 20, 881 (1966).  
143. И. П. Горелов, А. П. Самсонов, В. А. Бабич, *Ж. неорг. химии*, 17, 2096 (1972).  
144. H. Irwing, J. P. Conesa, *Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1945 (1964).  
145. D. Sasnjewic, M. K. Dolezal, J. Electroanal. Chem., 20, 279 (1969).  
146. И. П. Горелов, А. И. Капустников, *Ж. неорг. химии*, 21, 339 (1976).  
147. M. H. Jones, A. J. Banks, C. H. Brown, *Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1833 (1974).  
148. R. D. Bach, H. Henneke, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5589 (1970).  
149. S. Sakaki, H. Kato, H. Kano, K. Tarawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 977 (1974).  
150. Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман, Т. Л. Ракитская, *Протонно-апротонный катализ в растворах*, Алма-Ата, «Наука», 1975.  
151. K. P. Anderson, A. L. Cummings, J. L. Bills, K. J. Walker, *Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1837 (1973).  
152. J.-C. Touller, M. Grall, M. Bigois, B. Tremillon, *Bull. soc. chim., France*, 1965, 1853.  
153. А. М. Голуб, Л. И. Романенко, *Ж. неорг. химии*, 5, 1085 (1965).  
154. А. К. Трофимчук, Ю. Н. Низельский, Е. Я. Горенбейн, Там же, 21, 921 (1976).  
155. В. А. Пьянко, И. Г. Красноусова, Там же, 10, 556 (1971).  
156. J. Matsui, J. Dake, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2052 (1970).  
157. P. Gaizer, M. T. Beck, *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 21 (1967).  
158. Е. Я. Горенбейн, А. К. Трофимчук, М. Н. Вайнштейн, Е. П. Скоробогатько, *Ж. общ. химии*, 43, 1440 (1973).  
159. Е. Я. Горенбейн, М. Н. Вайнштейн, А. К. Трофимчук, Л. И. Абарбарчук, Е. П. Скоробогатько, Там же, 43, 495 (1973).  
160. Е. Я. Горенбейн, М. Н. Вайнштейн, Е. П. Скоробогатько, *Укр. хим. ж.*, 40, 923 (1974).  
161. Е. Я. Горенбейн, М. Н. Вайнштейн, *Изв. вузов, хим. и хим. технол.*, 18, 706 (1975).  
162. M. Bréant, J.-P. Nicolas, S. Alam, M. Lavergne, *Compt. rend.*, 277C, 855 (1973).  
163. A. Thiebault, *Bull. soc. chim. France*, 1968, 3429.  
164. G. Ellendt, K. Cruse, *Z. phys. Chem.*, 201, 130 (1952).  
165. J. K. Senne, B. Cratochvil, *Anal. Chem.*, 43, 79 (1971).  
166. Мисуми Седзо, Аибара Макоте, Кагаку, 28, 999 (1973); *РЖХим.*, 1974, 9B61.  
167. C. De Pauli, M. C. Giordano, B. Lopez, *J. Electroanal. Chem.*, 60, 81 (1975).  
168. A. J. Parker, *Abstr. of Symposium on Non-Aqueous Electrochemistry*, IUPAC, Paris, 1970.

169. C. Buisson, M. Bréant, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 197 (1971).
170. R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waghorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1148 (1972).
171. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, пер. с англ. под ред. К. Б. Яцимирского, «Мир», М., 1971.
172. V. Gutmann, *Chimia*, **23**, 285 (1969).
173. G. R. Hedwig, D. A. Owensby, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3888 (1975).
174. R. C. Agarwal, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **291**, 140 (1957).
175. L. Hellemans, A. C. Jonckheere, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2154 (1968).
176. Н. Я. Лукина, А. В. Лещенко, Е. П. Троилина, *Ж. общ. химии*, **35**, 1663 (1975).
177. Электрохимия металлов в неводных растворах, пер. с англ. под ред. Я. М. Колотыркина, «Мир», М., 1974.
178. В. А. Латышева, в сб. Химия и термодинамика растворов, Изд. ЛГУ, Л., 1964.
179. В. А. Латышева, Д. Н. Глебовский, Л. А. Мюнд, *Ж. физ. химии*, **43**, 2076 (1969).
180. С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый, Полярография в органической химии, «Химия», Л., 1975.

Новомосковский филиал  
МХТИ им. Д. И. Менделеева

---