

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 pHg^{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 сольватокомплексов 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. Комpleксы 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 методик 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 ртути¹.

Есть предположение, что при низкотемпературном радиолизе² и низкотемпературном электрохимическом окислении³ соединений ртути получают нестойкий ион ртути (III).

Ртуть (I) формально имеет несвязывающую $d^{10} s^1$ -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+} ($n=3—6$)⁴.

Ион Hg_2^{2+} проявляет ярко выраженную склонность к образованию малорастворимых соединений. Наиболее известны галогениды ртути (I); фторид в воде гидролизуется, 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($Hg_2(SO_4)_2^{2-}$); 0,9⁵($Hg_2ClO_4^{+}$); 1,05($Hg_2(NO_3)_2$); 0,5⁶($Hg_2NO_3^{+}$).

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 триполифосфата⁷. Известны анилиновые⁸, фенантролиновые⁹, трифторфосфиновые¹⁰, диацетгидразидные¹¹ и триэтаноламинные¹² 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+} ¹³. Комплексы ртути (I) характеризуются наличием одной, реже двух молекул лигандов^{10, 14}. Лишь немногие из комплексов — $Hg_2[Ph_3PO]_4(ClO_4)_2$ и $Hg_2[PhNO]_4(ClO_4)_2$ — содержат четыре молекулы лиганда¹⁵.

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)⁵. В отличие от фторидов, связь $Hg—Hal$ 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.

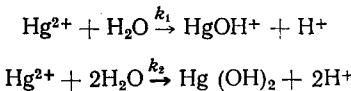
2. Устойчивость аква- и сольватокомплексов ртути

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 тетрааква- или даже гексаакваионы¹⁸. Термодинамические функции образования гидратированных ионов ртути^{17, 18} приведены ниже:

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

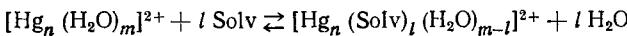
Энталпия, энергия и энтропия гидратации иона ртути (II) при бесконечном разведении составляют соответственно: $-\Delta H_r = 443 \text{ ккал/г-ион}$; $-\Delta G_r = 431 \text{ ккал/г-ион}$; $-\Delta S_r = 40,9 \text{ э. е. } ^{19}$.

Образование аквакомплексов ртути осложняется тем, что ион металла активно взаимодействует с одной из ионных форм растворителя. Гидроокись ртути (II) — чрезвычайно слабое основание ($K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-22}$)²⁰, проявляющее амфотерные свойства; это объясняет заметное влияние pH на состояние ртути солей в растворах²¹. Так, хлорид ртути (II) существует в растворах в виде 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 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ²². Последовательная диссоциация гидратных комплексов как диаквакислот характеризуется для ртути (II) величинами констант равновесия $pK_1 = 2,8$ и $pK_2 = 3,5$ ^{23, 24}; для диаквакомплекса ртути (I) значение pK_1 составляет 4,0—4,6²⁵. Гидролитическое расщепление солей ртути идет в любом протонодонорном растворителе; для перхлората ртути (II) соответствующие реакции



характеризуются величинами констант $pK_1 = 3,70$ и $pK_2 = 6,30$ ²⁶.

Образование сольватокомплексов ртути связано с сольватацией всех участвующих во взаимодействии частиц. Растворители (Solv), обладающие значительными электронодонорными свойствами, являются конкурирующими лигандами по отношению к воде²⁷ и способны вытеснить ее из внутренней координационной сферы акваионов ртути



Этот процесс может идти до образования сольватокомплексов предельной координации $[\text{Hg}_n(\text{Solv})_m]^{2+}$. Сравнительная оценка устойчивости сольватокомплексов может быть проведена путем использования коэффициентов активности переноса соответствующих ионов; эта величина, обозначаемая²⁸ $\gamma_t(M^{z+})$, согласно рекомендации IUPAC, характеризует изменение свободной энергии ΔG при переносе иона M^{z+} из стандартного (обычно — водный раствор с активностью M^{z+} , равной 1) в исследуемый растворитель Solv:

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

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

ТАБЛИЦА 1
Показатели коэффициентов активности переноса ионов ртути (I) и (II) из воды
в неводные растворители (25°)

Растворители	$p \gamma_f (Hg_n^{2+})$		Условия измерений		Метод	Ссылки
	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	электрод сравнения *	ионная сила		
Метанол (MeOH)	1,7	2,1	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
	3,6	3,8	н. в. э. (H_2O)	0 **	потенц.	31
	3,7	3,9	—	0	спектр.	31
Этанол (EtOH)	2,8	3,1	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
	4,3	4,6	н. в. э. (H_2O)	0 *	потенц.	30
	4,2	4,3	—	0	спектр.	31
Пропанол (PrOH)	3,1	4,8	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
	4,8	5,0	н. в. э. (H_2O)	0 **	потенц.	30
	4,6	5,1	—	0	спектр.	31
Бутанол (BuOH)	5,2	5,4	н. в. э. (H_2O)	0 **	потенц.	30
	5,2	5,3	—	0	спектр.	31
	5,9	6,3	н. в. э. (H_2O)	0 **	потенц.	30
Пентанол (AmOH)	5,4	6,5	—	0	спектр.	31
	5,4	5,8	—	0	спектр.	31
	5,5	6,0	—	0	спектр.	31
Гексанол (GsOH)	-6,8	-5,6	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	полярogr.	32
	-6,9	-3,5	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
Гептанол (GpOH)	—	3,4	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	полярogr.	33
	2,8	1,0	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
Ацетонитрил (АН)	4,0	3,4	н. в. э. (H_2O)	0,1 (Et_4NClO_4)	потенц.	34
	9,0	8,4	н. в. э. (H_2O)	0,1 (Et_4NClO_4)	потенц.	35
	3,1	9,0	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
Диметилсульфоксил (ДМСО)	-13,9	-15,2	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	полярogr.	36
	-11,8	-8,6	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	полярogr.	29
Диметилформамид (ДМФА)	-12,4	-11,0	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	полярogr.	37-39
	-10,3	-7,6	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	»	29
Диметилацетамид (DMAA)	-12,4	-11,0	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	»	39
	—	-7,1	Rb+/Rb	0,1 (Et_4NClO_4)	потенц.	40
Гидразин (Г)	—	—	Fc+/Fc	0,2 ($LiClO_4$)	»	41
Пиридин (П)	-24,8	—	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	полярogr.	42
Пирролидон (Пн)	-14,4	-11,8	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	»	43
N-Метилпирролидон (N-МП)	-14,7	-12,5	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	»	
N-Метилацетамид (N-МА) (30°)	-9,2	—	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	»	44
Ацетон (Ац)	1,4	1,0	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	»	29
Нитрометан (НМ)	—	8,5	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	»	45
Уксусная кислота (AcOH)	4,5	6,9	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	»	29
	—	-5,2	Fc+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	»	46
	3,8	5,2	Fc+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	»	29

* Обозначения: н. в. э. — нормальный водородный электрод; Fc+/Fc — ферроцен-феррицианиевый электрод; Rb+/Rb — рубидиевый электрод сравнения;

** Экстраполяция к бесконечному разбавлению.

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

Величины коэффициентов активности переноса ионов ртути (I) и (II) из воды в неводные растворители различной природы найдены²⁹⁻⁴⁶ из электрохимических и спектральных измерений и представлены в табл. 1; полярографические измерения выполнены с использованием ферроцен-феррицианиевого электрода сравнения Штрелова⁴⁷, потенциометриче-

ТАБЛИЦА 2

Устойчивость сольватокомплексов ртути с органическими растворителями при 25° С
(по данным УФ-спектрофотометрии)³¹

Соль ртути	$\lg K_{\text{уст}}$, в растворителях*									
	H ₂ O	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH	AmOH	GsOH	GpOH	AcOH	AH
Hg(ClO ₄) ₂	2,6	-1,09	-1,61	-2,01	-2,59	-2,77	-2,80	-2,85	-1,71	-2,01
Hg ₂ (NO ₃) ₂	-	-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 сольватокомплексов; такие данные³¹ для сольватокомплексов 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 Пирсона⁴⁸. Так, величина ΔG переноса HgCl₂ из воды в метанол равна —1,623 ккал/моль⁴⁹ по данным о растворимости⁴⁹.

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 диоксибензолов⁵⁰ и неорганических катионов⁵¹, а также электрофильного присоединения солей ртути (II) к ненасыщенным углеводородам^{52—54} протекают быстрее в спиртах, уксусной и трифтормукусной кислотах. Специфическое взаимодействие ионов ртути с дипольными аprotонными растворителями приводит к образованию прочных сольватокомплексов ртути (I) и (II) с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом, пирролидоном и N-метилпирролидоном. Особенно прочны комплексы с диметилсульфоксидом: молекулы растворителя располагают двумя электронодонорными центрами. Комплексам сущемы с сульфоксидами приписывают⁵⁵ формулу 3HgCl₂·2Solv, с координацией через кислород. Возможна⁵⁶ координация нитрата ртути (II) с ацетонитрилом; координационное число найдено равным 3,5⁵⁷. 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^{58, 59}.

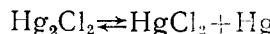
Полярографические данные, представленные в табл. 1, получены в предположении $E_{\eta_2} \approx E^{\circ}$; хотя величины формальных электродных потенциалов, измеренные в присутствии фоновых электролитов, не отражают непосредственного изменения свободной энергии сольватации ионов, они все же дают представление 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 ртути⁶⁰, 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 ΔH составляет 8 ккал/моль, $\Delta G = 6,3$ ккал/моль⁸¹.

Возможно косвенное определение K_d через стандартные потенциалы:

$$\text{p } K_d = \frac{E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} - E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}}{2,3RT/zF}, \quad (1)$$

где z — число электронов. Литературные данные о стандартных и полувишневых 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. Данные⁴⁶ для уксусной кислоты, вероятно, ошибочны; этот растворитель слабо сольвирует неорганические катионы²⁸. Ацетонитрил пропиленкарбонат, нитрометан слабо сольвируют ионы ртути; в среде этих растворителей значительно 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 Hg_2^{2+} устойчивы в воде (диспропорционирование проходит на 1%), пропиленкарбонате, смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой (диспропорционирование — на 5%)⁸³. Диспропорционирование Hg_2^{2+} частично протекает в N-метилпирролидоне, диметилформамиде и диметилацетамиде, практически нацело — в этаноламине⁸⁴, этилендиамине и N-метилацетамиде⁸⁶.

Любое существенное ослабление связи Hg—Hg способствует диспропорционированию; реагенты, уменьшающие активность Hg^{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

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

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

то можно записать:

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

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

ТАБЛИЦА 3

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

Растворитель	Потенциал процесса, В			Условия измерений		Ссылки
	$Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$	$Hg_2^{2+} \rightarrow Hg^0$	$Hg^{2+} \rightarrow Hg^0$	электрод сравнения	ионная сила	
H_2O	0,907	0,792	0,850	н. в. э. (H_2O)	0	62,63
H_2O	—	—	2,48	Rb^+/Rb	0	60
H_2O	—	0,390	0,450	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	64
H_2O	—	0,430	0,460	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65,66
$MeOH$	—	0,764	—	н. в. э. (H_2O)	0	67
$MeOH$	—	0,490	0,510	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
$MeOH$	—	0,740	—	н. в. э. ($MeOH$)	0	68
$EtOH$	—	0,760	0,739	н. в. э. ($EtOH$)	0	69
$EtOH$	—	0,520	0,540	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
ЭГ	—	0,220	0,245	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	64
ЭГ	—	0,330	0,240	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
ПН	—	0,035	0,015	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	70
N-МП	0,021	0,029	0,025	Fc^+/Fc	0,1 ($LiClO_4$)	43,71
Г	—	0,770	—	Fc^+/Fc	0	28
Г	—	2,880	—	н. в. э. (Г)	0	73
ДМФА	—	0,079	0,090	Hg/Hg_x^{2+}	0,1 (Et_4NClO_4)	38
ДМФА	—	0,160	0,210	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
ДМФА	0,100	0,058	—	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	74,75
ДМФА	—	—	0,90	$BBCr$ (I)	0,1 (Et_4NClO_4)	76
ДМАА	0,110	0,070	0,090	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	71
ПН	—	—	2,56	Rb^+/Rb	0,1 (Et_4NClO_4)	60
БН	—	—	2,58	Rb^+/Rb	0,1 (Et_4NClO_4)	60
БН	1,45	1,25	—	$BBCr$ (I)	0,1 (Et_4NClO_4)	76
изо-БН	—	—	2,55	Rb^+/Rb	0,1 (Et_4NClO_4)	60
АН	—	0,482	0,490	Fc^+/Fc	0,1 ($LiClO_4$)	77
АН	—	—	0,993	н. в. э. (H_2O)	0	68
АН	—	0,250	—	н. в. э. (АН)	0	68
АН	0,7	0,5	—	нас. к. э.	0,1 ($NaNO_3$)	78
АН	—	0,690	0,550	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
АН	—	—	2,58	Rb^+/Rb	0,1 (Et_4NClO_4)	60
АН	1,4	1,2	—	$BBCr$ (I)	0,1 (Et_4NClO_4)	76
ПК	0,150	0,495	—	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	79
ПК	—	0,460	0,540	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
ПК	—	—	1,33	$BBCr$ (I)	0,1 (Et_4NClO_4)	76
ДМСО	0,882	0,684	0,783	н. в. э. (ДМСО)	0,1 (Et_4NClO_4)	80
ДМСО	—	—	0,80	$BBCr$ (I)	0,1 (Et_4NClO_4)	76
ДМСО	—	0,17	0,12	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
Ац	—	0,716	—	н. в. э. (H_2O)	0	67
Ац	—	—	2,65	Rb^+/Rb	0,1 (Et_4NClO_4)	76
Ац	—	0,46	0,50	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
НМ	—	0,640	—	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	45
НМ	—	0,63	0,59	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
НБ	—	—	0,14	$BBCr$ (I)	0,1 (Et_4NClO_4)	76
HCOOH	—	0,180	—	н. в. э. (HCOOH)	0	68
AcOH	—	0,240	—	Fc^+/Fc	0,1 (Et_4NClO_4)	46
AcOH	—	0,58	0,57	Fc^+/Fc	1,0 ($LiClO_4$)	65
П	—	—	0,180	$Ag/AgClO_4$	0,2 ($LiClO_4$)	41
П- H_2O	—	—	—	—	—	—
10 вес. % П	—	0,230	—	Fc^+/Fc	0,5 ($LiClO_4$)	81
20 вес. % П	—	0,227	—	Fc^+/Fc	0,5 ($LiClO_4$)	81
40 вес. % П	—	0,249	—	Fc^+/Fc	0,5 ($LiClO_4$)	81
60 вес. % П	—	0,264	—	Fc^+/Fc	0,5 ($LiClO_4$)	81
80 вес. % П	—	0,264	—	Fc^+/Fc	0,5 ($LiClO_4$)	81
EtOH- H_2O	—	—	—	—	—	—
10 вес. % EtOH	0,591	—	—	н. в. э. (EtOH)	0	69
70 вес. % EtOH	—	—	—	н. в. э. (EtOH)	0	69
	0,723					

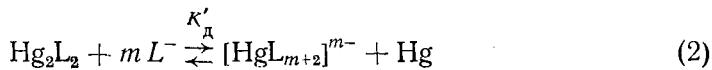
* Обозначения: ПН — пропионитрил; БН — бутиронитрил, изо-БН-изобутиронитрил, НБ — нитробензол, BBCr (I) — бис-бифенилхром (I) иодидный электрод сравнения.

ТАБЛИЦА 4

Показатели констант диспропорционирования ионов ртути (I), рассчитанные по величинам E° в ферроценовой шкале

Растворитель	pK_d	Ссылки	Растворитель	pK_d	Ссылки
H_2O	2,07	62	ПК	2,76	65
H_2O	2,22	63	ДМФА	$0,70 \pm 0,25$	74
H_2O	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

$$pK'_d = pK_d + p\text{P}_Hg_2L_2 + pK_{[HgL_{m+2}]^{m-}},$$

где $\text{P}_Hg_2L_2$ — 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:

$$(pK'_d)^{\text{Solv}} = (pK'_d)^{H_2O} + p\gamma_t ([HgL_{m+2}]^{m-}) - m \cdot p\gamma_t (L^-). \quad (3)$$

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 комплексов⁸⁸ менее характерно; например, гексааквакомплексы перхлората ртути образуются в воде лишь при малых концентрациях соли⁸⁹; повышение концентрации ведет к образованию тетрааквакомплексов.

Образование донорно-акцепторных комплексов ртути происходит за счет предоставления донорным атомом лиганда неподеленной 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 объясняют⁹⁰ использованием гибридных sp^3 -орбиталей металла и наибольшей стабильностью тетраэдрической конфигурации при координировании.

2. Свойства лигандов и устойчивость комплексов

Ртуть (II) относят⁹¹ 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 амиакатам 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 электрону⁹²) сочетается с увеличением в том же порядке тенденции лигандов к образованию π -связей и с ростом устойчивости комплексов⁶². Такая последовательность изменений устойчивости галогенидных комплексов ртути свидетельствует о значительной роли энталпийной составляющей при комплексообразовании⁹³.

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^{94—98} и цианидных^{97, 99} комплексов следующим образом: $\Delta G = 22,1$ (HgCl_4^{2-}); 29,5 (HgBr_4^{2-}); 41,3 (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 $\text{Hg}-\text{Hal}$ ⁹⁷.

Увеличение устойчивости комплексных соединений связано с образованием донорной π -связи¹⁰⁰, 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^{101, 102}. Это относится также к сульфитным¹⁰³, роданидным¹⁰⁴ и сelenоцианатным¹⁰⁵ комплексам ртути.

Относительно низкая устойчивость характерна для комплексов ртути с «жесткими» лигандами (Hal^- , NR_3 , NH_3 , N_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , RCOO^-); здесь преобладает образование донорно-акцепторной σ -связи^{104, 106—108}.

Уменьшение прочности связи $\text{Hg}-\text{L}$ в ряду $\text{Se} > \text{S} > \text{N} > \text{O}$ характерно для атомов с заполненными *d*-орбиталью, которые способны к образованию $d_{\pi}-d_{\pi}$ -связи с атомами, располагающими вакантными *d*-орбиталями⁹⁰. Устойчивость аминокомплексов 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/моль¹⁰⁹).

Комpleксы ртути с карбоновыми кислотами^{110—118} и оксикислотами^{119—125} имеют обычно состав 1:1 (реже 1:2) и характеризуются низкой прочностью ($\lg K_{\text{уст}} \leqslant 8$). Замена в молекуле лиганда атома кислорода на серу ведет к резкому увеличению устойчивости комплексов, характерному для тиокарбоксилатов^{119—122} и производных унитиола^{123, 124}.

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^{125—127} и может быть представлена уравнениями:

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

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

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

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

Стерические затруднения и наличие в составе лигандов функциональных групп, способных к взаимодействию с Hg (II), вызывают отклонение графиков $\lg K_{\text{HgL}}$ от прямых. Аналогичные зависимости характерны и для комплексонатов ртути. Наклон таких прямых обычно зависит¹²⁸ 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_{π} -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 π -связей.

Производные пиримидина 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—Hg¹²⁹. Алкиламины^{130–133}, π -электронные системы (пиридин¹³² и анилин¹³⁴) и аминокислоты^{135–137} 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 комплекса¹³⁸. Аналогичную структуру имеют комплексы ртути с триэтилендиаминтетрауксусной¹³⁹, 1,2-диаминциклогексантетрауксусной¹⁴⁰, диэтилентриаминпентауксусной¹⁴¹, триэтилентетрамингексауксусной¹⁴² кислотами. Усиление основных свойств этих лигандов по сравнению с ЭДТА приводит к упрочнению комплексов ртути.

Устойчивость соединений ртути с комплексонатами общей формулы $(\text{HOOCCH})_2—(\text{CH}_2)_x—(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ изменяется нелинейно с ростом x , достигая минимума для шестичленных циклов ($x=3$). Дальнейшее увеличение x ведет к упрочнению комплексонатов: при увеличении размеров цикла уменьшается его напряжение, обусловленное изгиблением $s p$ -орбиталей иона ртути⁹⁰.

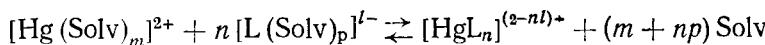
Комpleксы с нитрилоториацетатом¹¹⁵, этилендиаминомалоновой, этилендиаминиянтарной и этилендиаминдиглутаровой¹⁴², пропилендиаминтетрауксусной¹⁴³, диметилэтидиаминтетрауксусной¹⁴⁶, этилендисульфиддиуксусной кислотами¹⁴⁴ и другими комплексонатами^{145, 146} имеют невысокие значения констант устойчивости ($\lg K_{\text{уст}} \leq 17$). Введение серы в молекулу комплексона приводит к резкому упрочнению комплексонатов фталилтетратиоуксусной кислоты: $\lg K_{\text{уст}}[\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}] = 45^{147}$.

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 σ -донорных, так и π -акцепторных орбиталей. Активация олефинов комплексами ртути и других металлов¹⁴⁸ сводится к разрыхлению и понижению кратности связи C=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 комплекса ртути составляют^{149, 150} 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 $[HgL_n]^{(2-n)l+}$ выше устойчивости сольватокомплексов $[Hg(Solv)_m]^{2+}$ и $[L(Solv)_p]^{l-}$, то лигандаe L^{l-} более или менее легко вытесняют молекулы растворителя из внутренней координационной сферы сольватокомплекса ртути:



В противном случае устойчивость комплексов $[HgL_n]^{(2-n)l+}$ 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 $1/e$ линейна для галогенидных, роданидных и цианидных комплексов ртути в водно-пиридиновых растворах⁸¹, для цианидных комплексов — в смесях вода — этаноламин и вода — этилендиамин⁸⁶, для хлоридных комплексов — в водно-метанольных¹⁵¹, этаноламинных и этанольных¹⁵² смесях. Отсутствие линейности такой зависимости для системы N-метилацетамида — диметилформамида объясняют⁴⁴ 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 $[Hg(SCN)_n]^{(2-n)+} c n$, равным 5, а в водно-ацетоновых (10 M ацетона) — даже 6¹⁵⁸; 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^{111, 112}.

Литературные сведения по устойчивости комплексов ртути в неводных растворителях многочисленны: известны данные для галогенидных и цианидных комплексов в метаноле^{153—155}, этаноле^{152—154}, ацетоне^{153, 154}, этиленгликоле¹⁵⁶, пириллидоне⁴³, N-метилпириллидоне^{70, 71}, диметилформамиде^{39, 72, 154, 157—161}, диметилацетамиде^{39, 162}, N-метилацетамиде⁴⁴, этилендиамине⁸⁵, этаноламине¹⁵², пиридине⁴¹, жидким аммиаке¹⁶³, ацетонитриле^{35, 164—168}, диметилсульфоксида^{79, 82, 158—160}. Отмечена высокая прочностьmono- и диэтаноламиновых комплексов ртути в этаноле¹⁵², дитизоновых, тиомочевинных и тиоацетатных комплексов — в диметилформамиде^{39, 169}.

Значительная сольватация ионов тяжелых металлов в аprotонных дипольных растворителях^{28, 170} 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

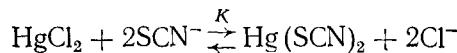
чисел среди¹⁷²⁾ и диэлектрической проницаемости, сколько энергией сольватации анионов — лигандов и комплексных частиц. Слабая сольватация анионов в аprotонных дипольных растворителях¹⁷³ приводит к возрастанию устойчивости координированных иодокомплексов в этих средах на 1—5 порядков, хлоро- и бромокомплексов — 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 аprotонных дипольных растворителей⁴; 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^{154, 156} комплексы HgHal_3^- и HgHal_4^{2-} (положение, аналогичное водным растворам¹⁷⁴), устойчивость которых однако невысока: в метаноле $K_{\text{уст}}$ для HgI_3^- составляет¹⁵² величину $(1,10—1,86) \cdot 10^4$. В ацетоне отмечено присутствие лишь HgBr_3^- , для которого $\lg K_{\text{уст}} = 3,3$ ^{154, 175}. Устойчивость сольватокомплексов иодида ртути со спиртами и ацетоном уменьшается в ряду: метанол > пропанол > бутанол > гексанол > ацетон¹⁷⁶.

Теплота образования иодидных комплексов ртути в амидах и сульфоксидах не зависит от радиуса внешнесферного катиона¹⁵⁹: комплексы HgI_3^- и HgI_4^{2-} очень прочны. Логарифмы констант устойчивости их соответственно равны 30,4 и 32,6 в диметилсульфоксиде⁸⁰; 33,3 и 37,3 в диметилформамиде³⁹. Образование галогенидных и роданидных комплексов ртути в этих растворителях сопровождается экзотермическим эффектом; в диметилформамиде теплоты образования аналогичных по составу комплексов выше, чем в диметилсульфоксиде¹⁶⁰. Особенно устойчивы комплексы в ацетонитриле, где существуют частицы HgL_3^- , HgL_4^{2-} и HgL_5^{-164} .

2. Шкалы устойчивости ртутных комплексов

Интерпретация измерений и сравнение устойчивости комплексных частиц в различных растворителях становится возможным при использовании концепции ионных активностей; величины $p\gamma_i(\text{Hg}^{2+})$ служат основой для построения шкал, характеризующих относительное сродство лигандов к ионам 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 $p\gamma_i(\text{Hg}^{2+})$ ⁶²; начало каждой из шкал соответствует значению $[\text{Hg}(\text{Solv})_m^{2+}] = 1 \text{ г-ион/л}$. Чем более сдвинута вниз шкала $p\text{Hg}^{2+}$ в некотором растворителе Solv, тем выше способность молекул Solv вытеснять расположенные выше лиганда 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 катионы Hg^{2+} растворителей (ацетонитрил, нитрометан, трифтормукусная кислота) становится особенно важным: в водно-ацетонитрильных смесях вплоть до значительных концентраций ацетонитрила молекулы воды

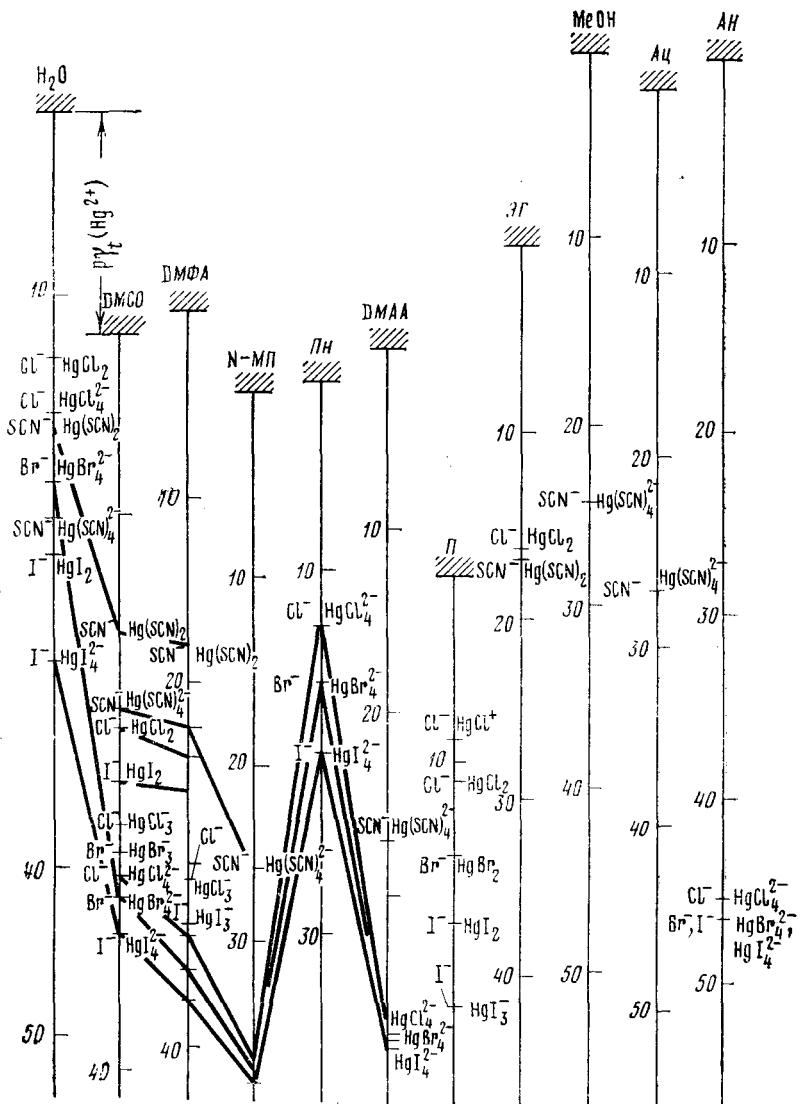


Рис. 1. Шкалы pHg^{2+} устойчивости комплексов ртути в воде и неводных растворителях. Обозначения растворителей соответствуют приведенным в табл. 1

занимают место во внутренней координационной сфере комплекса. На-против, присутствие даже небольших количеств амидов в водных растворах соединений ртути вызывает пересольватацию внутри координационной сферы, с заменой молекул воды (частично или полностью) молекулами органического сорасторовителя.

Положение комплексных частиц $[\text{HgL}_n]^{(2-n)l+}$ на шкалах pHg^{2+} определяется сольватацией всех частиц, участвующих в реакции комплексообразования:

$$\begin{aligned} \text{p } K_{[\text{HgL}_n]^{(2-n)l+}}^{\text{Solv}} = & \text{p } K_{[\text{HgL}_n]^{(2-n)l+}}^{\text{H}_2\text{O}} + \\ & + \text{p } \gamma_t(\text{Hg}^{2+}) + n \cdot \text{p } \gamma_t(L^{l-}) - \text{p } \gamma_t([\text{HgL}_n]^{(2-n)l+}). \end{aligned} \quad (4)$$

Выражение (4) использовано⁵⁴ для расчета коэффициентов активности комплексов ртути. Апротонные дипольные растворители слабо сольвируют анионные комплексы ртути: для хлоридного комплекса предельной координации ($n=4$) величины $p\gamma_t$ равны: в диметилформамиде 8,8; в диметилсульфоксиде 7,7; в диметилацетамиде 10,1. Слабая сольватация катионных и молекулярных комплексов ртути в гидроксил-содержащих 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)

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

позволяет, используя ионные активности и известные величины $\text{PR}_{\text{Hg}_2\text{L}_2}$ в воде, проводить расчет растворимости солей ртути (I) в неводных растворителях и решать с помощью уравнения (3) вопрос о диспропорционировании галогенидорутиных электродов, сравнения при измерениях в неводных средах. Такие расчеты показали отсутствие диспропорционирования малорастворимых солей ртути (I) в отсутствие избытка лигантов даже в апротонных дипольных растворителях. При избытке лигантов (что типично для электродов второго рода) галогениды ртути устойчивы к диспропорционированию в спиртах, формамиде и уксусной кислоте¹⁷.

3. Корреляции в рядах комплексов и сольватов ртути

Экспериментальное определение констант равновесия рутиных 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 взаимодействия⁹⁰. По Бъерруму^{23, 106}, 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 ступени 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)⁹²:

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

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

структуре комплексных частиц при последовательном их образовании. Так, комплекс HgCl^+ — искаженный тетраэдр с атомом Hg в центре, ионом Cl^- и тремя молекулами воды в вершинах; HgCl_2 — сплюснутый октаэдр, в вершинах которого находятся хлорид-ионы (в *транс*-положении) и четыре молекулы воды (в углах квадрата); HgCl_3^- — искаженный тетраэдр с молекулой воды в одной из вершин; наконец, HgCl_4^{2-} — правильный тетраэдр¹⁷⁸. 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^{178, 179}.

Зависимости $\lg K_n/n$ от n для комплексов ртути в неводных растворителях линейны, что позволяет определить приближенные значения констант устойчивости комплексов состава HgL^+ в метаноле, диметилформамиде, диметилсульфоксида, N-метилацетамиде и аммиаке⁵⁴.

Связь электрохимических и спектральных проявлений сольватации. В литературе описаны¹⁸⁰ многочисленные примеры симбатного изменения электрохимических и спектральных характеристик соединений. Действительно, окислительно-восстановительные потенциалы пропорциональны энергиям низшей вакантной и высшей занятой MO, а частота длинноволнового поглощения в электронном спектре — разнице энергий этих двух фронтальных MO. В ряду сольватокомплексов ртути существует^{30, 31, 65} линейная корреляция между изменениями стандартного потенциала ΔE° (потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$) и сольватохромным эффектом; для протонных и апротонных дипольных растворителей эти зависимости соответственно имеют вид

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

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

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 $\lg \gamma_t(\text{Hg}_n^{2+})$ от обратных значений диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ и показателей констант автопротолиза pK_s растворителей обычно нелинейны⁶⁵. 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) наблюдаются²⁹ четкие линейные зависимости между $\lg \gamma_t(\text{Hg}_n^{2+})$ и $\frac{1}{\epsilon}$ (pK_s). Зависимость $\lg \gamma_t(\text{Hg}_n^{2+})$ от донорных чисел DN растворителей линейна²⁹ 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 энталпии комплексообразования ионов изоэлектронного строения и близких радиусов^{101, 106} позволяет предполагать наличие линейности и в изменении устойчивости комплексов. Такие зависимости для ионов ртути (II) и серебра (I) в воде, диметилсульфоксида и диметилформамиде описываются⁵⁴ 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 $\text{Hg}_{n^{2+}}$, Ag^+ , Tl^+ . 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 сольватокомплексов и стандартных потенциалов рутных систем.

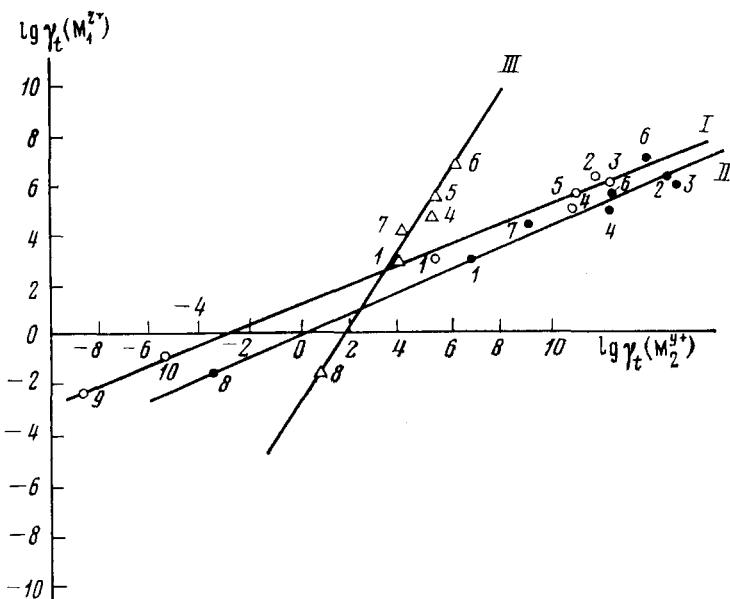


Рис. 2. Зависимости $\lg \gamma_t(\text{M}_1^{z+})$ от $\lg \gamma_t(\text{M}_2^{y+})$ для пар ионов: $\text{Ag}^+-\text{Hg}^{2+}$ (I), $\text{Ag}^+-\text{Hg}_2^{2+}$ (II), Ag^+-Tl^+ (III) в растворах ЭГ (I), Пн (2), N-МП (3), ДМФА (4), ДМАА (5), ДМСО (6), N-МА (7), ПК (8), НМ (9), АсОН (10)

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. Танаева, 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. Балятинская, Т. В. Курченко, Ж. общ. химии, 46, 1113 (1976).
30. А. П. Крешков, Л. Н. Балятинская, Т. В. Курченко, Л. Е. Багдасарян, Там же, 43, 1757 (1973).
31. Л. Н. Балятинская, 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. Ваддинтон, «Химия», Л., 1971.
49. M. H. Abraham, J. F. C. Oliver, J. A. Richards, J. Chem. Soc., 1970A, 203.
50. Л. Н. Балятинская, Т. В. Курченко, Ж. аналит. химии, 31, 957 (1976).
51. Л. Н. Балятинская, Т. В. Курченко, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, сб. Физическая химия и электрохимия, 61, 104 (1974).
52. A. P. Kreshkov, L. N. Balyatinskaya, Intern. Congress on Analytical Chemistry, Abstr. of Papers, Kyoto, Japan, 1972, p. 569.
53. A. P. Kreshkov, L. N. Balyatinskaya, IV Intern. Conf. on Non-Aqueous Solutions Abstr. of Papers, Vienna, Austria, 1974, p. 26.
54. Л. Н. Балятинская, 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. Балыгинская, Т. В. Курченко, Электрохимия, 12, 1882 (1976).
66. А. П. Крешков, Л. Н. Балыгинская, 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. Уилkins, Современная химия координационных соединений, пер. с англ. Р. Payne-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. Уилkins, Современная химия координационных соединений, пер. с англ. под ред. Я. К. Сыркина, М., ИЛ, 1963.
91. Structure and Bonding, ed. C. K. Yorgensen, 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. Sillén, Acta Chem. Scand., 3, 5051 (1949).
97. А. А. Гринберг, Физическая химия комплексных соединений, Извбранные труды, «Наука», Л., 1972.
98. A. Zaidler, D. M. Czakis-Sulikovska, 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. 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. Sillén, 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. Балыгинская, Ж. общ. химии, 41, 276 (1971).
111. А. П. Крешков, Л. Н. Балыгинская, в сб. Физическая химия растворов, М., «Наука», 1972, стр. 169.
112. А. П. Крешков, Л. Н. Балыгинская, Ю. Ф. Милляев, 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. H. A. Скорик, В. Н. Кумок, В. Д. Серебренников, 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. Гундорина, А. Н. Сергеева, Ж. неорг. химии, 21, 918 (1976).
122. Ю. И. Усатенко, Л. И. Сигало, Ж. анализ. 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. Балятинская, Ю. Ф. Милляев, Л. Г. Бабанкова, Ж. анализ. химии, 31, 963 (1976).
126. Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Милляев, Координ. химия, 2, 1594 (1976).
127. D. K. Roe, D. B. Masson, C. J. Nyman, 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. Aiaye, M. J. Campbell, J. Chem. Soc., 1969A, 506.
131. R. O. Gould, H. M. Sutton, 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. B. T. Крумина, К. В. Астахов, С. А. Бабков, В. И. Корнев, Ж. неорг. химии, 12, 3356 (1967).
138. V. Simeon, B. Svisz, K. Voloder, Monatshefte für Chemie, 100, 1854 (1969).
139. F. Eplattenier, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 47, 1793 (1964).
140. Ilsen 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. Irving, J. P. Conesa, Inorg. Nucl. Chem., 26, 1945 (1964).
145. D. Sasnjewic, M. K. Dolezaljam, J. Electroanal. Chem., 20, 279 (1969).
146. И. П. Горелов, А. И. Канустников, 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. Henneike, J. Am. Chem. Soc., 92, 5589 (1970).
149. S. Sakaku, H. Kato, H. Kanoi, K. Tarawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 977 (1974).
150. Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман, Т. Л. Ракитская, Протонно-апронный 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. A. K. Трофимчук, Ю. Н. Низельский, Е. Я. Горенбейн, Там же, 21, 921 (1976).
155. B. A. Пьянко, Й. 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. Cratochvíl, Anal. Chem., 43, 79 (1971).
166. Мисуми Седзо, Аибара Макоте, Кагаку, 28, 999 (1973); РЖХим., 1974, 9B61.
167. C. De Pauli, M. C. Girodano, 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. Яцымирского, «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. Мионд, Ж. физ. химии, **43**, 2076 (1969).
180. С. Г. Майрановский, Я. П. Страбинь, В. Д. Безуглый, Полярография в органической химии, «Химия», Л., 1975.

Новомосковский филиал
МХТИ им. Д. И. Менделеева