

УДК 541.11+541.49+571.73

## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

*Миронов В. Е., Пяртман А. К.*

Рассмотрены данные по термодинамике реакций образования внешнесферных комплексов координационных соединений кобальта (III), родия (III), иридия (III), платины (IV), хрома (III) железа (II), рутения (II) (III) и осмия (II). Установлены некоторые закономерности внешнесферного комплексообразования инертных гидрофильных и гидрофобных комплексных катионов с  $d^6$ -,  $d^5$ - и  $d^3$ -электронной конфигурацией центрального иона металла в водных и водно-органических растворах.

Библиография — 144 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1468
II. Методы определения изменений термодинамических функций при образовании внешнесферных комплексов в растворах	1472
III. Внешнесферные комплексы кобальта(III)	1474
IV. Внешнесферные комплексы родия(III), иридия(III), платины(IV) и хрома (III)	1479
V. Внешнесферные комплексы железа(II), рутения(II), (III) и осмия(II).	1482
VI. Некоторые общие закономерности термодинамики реакций образования внешнесферных комплексных соединений	1485

### I. ВВЕДЕНИЕ

Образование внешнесферных комплексных соединений [1] представляет собой распространенное явление, так как большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава окружающей среды образуют внешнесферные ассоциаты. Проведенные за последние годы тщательные исследования внешнесферных комплексных соединений (ВКС) выявили особенности их формирования и новые возможности их практического использования, что повысило интерес к всестороннему изучению ВКС [2].

За последние пятнадцать лет опубликовано несколько обзорных работ [2—8] по устойчивости и структурным особенностям ВКС в растворах. Появилась ссылка [1] на монографию [9] по этому вопросу, но она до сих пор не издана.

Внешнесферные комплексные соединения можно разделить на две группы. К первой группе относятся соединения, образованные инертными, а ко второй — лабильными (по терминологии Таубе [10]) внутрисферными комплексами. Обе группы ВКС характеризуются высокими скоростями образования и диссоциации внешней координационной сферы [11], т. е. последняя всегда является лабильной. Большая часть исследований проведена для ВКС, образованных инертными координационными соединениями. В ряде случаев благодаря различиям в скорости образования или в прочности внутренней и внешней сфер можно проводить количественные и полуколичественные исследования термодинамики реакций образования ВКС и в случае их образования лабильными внутрисферными комплексами [11—18].

Подавляющее большинство современных и выполненных ранее исследований ВКС проведено при одной температуре [19, 20]. Только в небольшом числе работ измерения проводились при нескольких температурах, и значения изменений энтальпии и энтропии при образовании ВКС вычислены на основе температурной зависимости констант равно-

весий. Изменения энтальпии при образовании ВКС невелики ( $< \pm 20$ — $40$  кДж/моль), и метод температурных коэффициентов при определении малых тепловых эффектов связан со значительными ошибками [21, 22]. Точные значения изменений энтальпии и энтропии можно получить только путем прямых термодинамических измерений с помощью высокочувствительных калориметров. До сих пор все такие измерения (за исключением теплот двух реакций [23]) выполнены только в лаборатории авторов данного обзора. Цель настоящей работы — обобщение и критическое обсуждение полученных данных по термодинамике реакций образования ВКС и рассмотрение других, близких по содержанию работ.

В обзоре обобщены данные по термодинамике реакций образования ВКС инертными комплексными катионами кобальта(III), родия(III), иридия(III), платины(IV), хрома(III), железа(II), рутения(II), (III) и осмия(II). Почти все данные относятся к водным растворам. Небольшая информация представлена о внешнесферных взаимодействиях в водно-органических растворителях.

Несимметричное стандартное состояние [24, 25] (т. е. различное для растворителя и растворенных веществ) используют при изучении электролитных растворов вообще и ВКС, в частности. Гипотетический одномолекулярный (молярный) раствор со свойствами бесконечно разбавленного следует принимать за стандарт для ВКС (как и для образующих их компонентов). Состояние чистой жидкости при определенных температуре и давлении следует выбирать в качестве стандартного состояния для растворителя.

Пересчет значений констант устойчивости ВКС и изменений энтальпии при их образовании (от растворов с определенными, постоянными по величине ионными силами к указанному выше стандартному состоянию) проводится [26] с помощью уравнений Васильева [27, 28].

Проблема выбора инертных солей для поддержания постоянства ионных сил решается неоднозначно. Практика многочисленных исследований показала [26, 29], что наиболее «инертным» анионом по отношению к гидрофильным комплексным катионам является перхлорат-ион, а по отношению к гидрофобным — фторид-ион. Такое положение (с учетом растворимости фоновых солей) объясняет, почему перхлораты лития или натрия наиболее часто используют в качестве инертных солей при изучении ВКС, образованных аква-аммиачными, этилендиаминовыми или подобными им гидрофильными комплексами. Фториды натрия или калия выбирают в качестве инертных солей при исследовании ВКС трис-2,2'-дипиридиловых трис-1,10-фенантролиновых или других гидрофобных соединений.

Представляет интерес сопоставление констант ассоциации ряда инертных комплексных катионов с перхлорат-ионом, который наиболее часто используется в качестве инертного аниона.

Данные табл. 1 показывают, что для большинства комплексных катионов с зарядом 1—4 значения логарифмов констант устойчивости перхлоратных ассоциатов  $\geq 1$ . Увеличение размеров комплексных катионов, например, в ряду гексамин-, трис-этилендиамин, трис-пропилендиаминкобальт(III), приводит к небольшому снижению констант устойчивости (табл. 1). Аналогичное положение имеет место при переходе от трис-этилендиаминкобальта(III) к трис-этилендиаминродию(III) или от транс-дихлоро-бис-этилендиаминродия(III) к транс-дихлоро-бис-этилендиаминиридию(III). Наоборот, для гидрофобных трис-2,2'-дипиридиловых и трис-1,10-фенантролиновых объектов переход от железа(II) к рутению(II) и осмию(II) приводит к увеличению устойчивости перхлоратных ассоциатов.

Двухзарядные гидрофобные комплексы образуют [29, 53—55] более устойчивые перхлоратные ассоциаты, чем трех- и четырехзарядные гидрофильные катионы (табл. 1). Неэлектролит транс-дициано-бис-1,10-фенантролинжелеза(II) имеет тенденцию к ассоциации с перхлорат-ионом. Следует особо подчеркнуть, что изменение заряда координационного соединения не является определяющим фактором при образовании

ТАБЛИЦА 1

Значения логарифмов констант ассоциации комплексных соединений переходных металлов с перхлорат-ионом при 298 К

Катион	Среда	Метод	Ig $\beta_1$	Ссылка
[Coen <sub>2</sub> dipy] <sup>3+</sup>	→0	Р	1,66±0,05	[30]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	→0	Эл	1,40±0,05	[31—33]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Р	1,47	[34]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Р	1,34	[35]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0,1 M NaClO <sub>4</sub>	Сп	0,97	[36]
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	→0	Эл	1,14±0,05	[32]
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Эл	1,18	[37]
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Эл	1,3	[38]
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1 M NaClO <sub>4</sub>	Сп	-0,35	[39]
[Copen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	→0	Эл	1,08±0,05	[34]
[Codipy <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	→0	Р	2,10±0,05	[40]
[Cophen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	→0	Р	2,50±0,05	[40]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>3+</sup>	0	К	1,47	[41]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>3+</sup>	0	Р	1,15	[42]
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	0	Эл	0,80	[43]
[Coen <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	0	Эл	0,02±0,04	[44]
транс-[Coen <sub>2</sub> SCNCl] <sup>+</sup>	→0	Эл	1,06±0,04	[45]
[Rhen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	→0	Эл	0,93±0,05	[32]
транс-[Rhen <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	→0	Эл	1,08±0,05	[45]
транс-[Iren <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	→0	Эл	1,00±0,04	[45]
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Эл	1,18±0,03	[46]
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Сп	1,00	[46]
[Cren <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Эл	1,04	[46]
[Cren <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Эл	1,31	[47]
[Cren <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Сп	1,21	[46]
[Cren <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0	Сп	0,90	[48]
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	0	Эл	1,51±0,05	[49]
[Pten <sub>3</sub> ] <sup>4+</sup>	0	Эл	0,99±0,05	[49]
транс-[Pten <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Эл	1,08±0,05	[45]
[Fedipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Эл	2,05±0,04	[50]
[Fedipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	→0	Р	2,05±0,05	[38]
[Fedipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Э	2,08±0,06	[50]
[Fephen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Э	2,08±0,05	[50]
[Fephen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	→0	Р	2,20±0,05	[51]
[Fephen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Э	2,13±0,06	[50]
транс-[Fephen <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ]	→0	Р	0,59±0,03	[52]
[Rudipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Эл	2,38±0,05	[29]
[Rudipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	→0	Р	2,53±0,06	[29]
[Ruphen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Эл	3,18±0,05	[29]
[Ruphen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	→0	Р	3,45±0,07	[29]
[Osdipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Эл	3,38±0,05	[29]
[Osdipy <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	→0	Р	3,40±0,06	[29]
[Osphen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0	Эл	3,93±0,07	[29]
[Osphen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	→0	Р	4,32±0,05	[29]

Обозначения. Катионы: en — этилендиамин; rp — пропилендиамин; dipy — 2,2'-дипиридил; phen — 1,10-фенантролин. Среда: →0 — экстраполяция на водный раствор с нулевой ионной силой, 0 — пересчет аналитическим методом на I=0. Методы: Эл. — измерение электропроводности, Р — измерение растворимости, Сп — спектрофотометрия, К — изучение кинетики реакций, Э — экстракция.

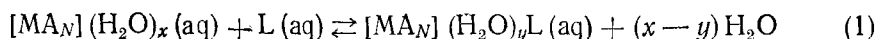
перхлоратных ассоциатов [54]. Многие однозарядные катионы имеют такие же константы ассоциации с перхлорат-ионом, как *трис*-этилендиаминкобальт(III). Судя по значениям констант устойчивости перхлоратных ассоциатов *трис*-этилендиамин- и гексаминокобальта(III), увеличение ионной силы раствора приводит к снижению устойчивости перхлоратных ассоциатов (табл. 1). Справедливость указанной закономерности в основном подтверждают и данные работ [29, 40, 51, 53, 55], хотя в некоторых случаях имеются исключения (перхлоратные ассоциаты *трис*-1,10-фенантролинрутения(II) и железа(II)).

Величина ионной силы раствора практически не влияет на устойчивость ассоциатов координационных соединений с молекулами [56, 57] и нейтральными комплексами с анионами [54]. Следует указать, что значения констант устойчивости, полученные при различных по составу и величине ионных силах I, могут быть экстраполированы к I=0 с помощью уравнения Васильева [27]. В указанном уравнении использова-

но расстояние максимального сближения ионов, равное 4,9 Å. Однако вариации этой величины в пределах 3—6 Å обычно мало влияют [26, 58] на значения констант устойчивости при  $I=0$ .

Начиная со значений  $I \leq 0,2-0,3$  для пересчета констант устойчивости к  $I=0$  может быть использовано приведенное в [1] уравнение Дэвис, однако в ряде случаев [59—61] оно не приводит к значениям, совпадающим с полученными по уравнению Васильева.

Структурные изменения растворителя и процессы сольватации во второй сфере оказывают существенное влияние на образование ВКС в водно-органических растворах [62—65]. Если в водном растворе реакцию образования ВКС представить как реакцию замещения молекул воды во второй сфере на внешнесферный лиганд:



(М — ион металла, А — внутрисферные лиганды, N — их число), то константа равновесия (1) связана с константой устойчивости ВКС соотношением [64]:

$$\beta_p = \beta_1 [H_2O]^{x-y} = \beta_1 [H_2O]^z \quad (2)$$

Если равновесие (1) не нарушается в водно-органических растворах и не происходят процессы пересольватации во второй сфере, то, согласно закону действующих масс, роль органического компонента часто сводится к роли разбавителя воды, и поправка  $[H_2O]^z$  приводит к постоянству  $\lg \beta_p$  в водно-органических растворах; при этом  $z$  — целое число [64]. Для сульфатных ВКС гидрофильных и гидрофобных комплексных катионов введение метанола, этанола, пропанола, ацетона, диоксана и других растворителей до концентрации 40—50 масс.% не изменяет значений  $\lg \beta_p$  при  $z=2$ . Для галогенидных ВКС *трис*-этилендиаминкобальта(III) [65] введение ацетона до 20 масс.% не изменяет значений  $\lg \beta_p$ .

В табл. 2 приведены константы устойчивости в водно-гликолевых растворах, где поправка  $[H_2O]^z$  не приводит к постоянству значений  $\lg \beta_p$ . Этот случай требует проверки, так как в рассматриваемой системе введение 20 масс.% этиленгликоля снижает значение константы устойчивости, а при более высоких концентрациях этиленгликоля наблюдается ее возрастание. Пока такая зависимость значений констант устойчивости от концентрации органического компонента отмечена [66] только для указанной системы. В то же время для сульфатных ВКС нитропентаминкобальта(III) в водно-этиленгликолевых растворах такого эффекта нет (табл. 3). Следует дополнительно проверить указанную концепцию для ВКС с высокозарядными анионами, а также расширить круг растворителей, комплексных катионов с различной природой внутрисферных лигандов и зарядом.

ТАБЛИЦА 2

Логарифмы констант устойчивости  $\lg \beta_1$  внешнесферных комплексных соединений  $[MA_N]SO_4$  и констант равновесия (1)  $\lg \beta_p$  в водно-метанольных растворах при 298 К [62, 63]

$MA_N$	Метанол, масс. %					
	0	10	20	30	40	50
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	3,48	3,54	3,68	3,79	3,91	4,08
	6,97	6,94	6,98	6,97	6,95	6,96
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	2,70	2,79	2,87	3,03	3,16	3,20
	6,19	6,19	6,17	6,21	6,20	6,18
$[Fe(dipy)_3]^{2+}$	1,45	1,60	1,65	1,75	1,91	2,10
	4,94	5,00	4,95	4,93	4,95	4,98

Примечания. В верхней строчке приведено значение  $\lg \beta_1$ , а в нижней  $\lg \beta_p$ . Стандартные отклонения в значениях  $\lg \beta_1$  составляют  $\pm(0,03 \div 0,05)$ .

ТАБЛИЦА 3

Логарифмы констант устойчивости [66, 67]  $\lg \beta_1$  и констант равновесия (1)  $\lg \beta_p$  [62, 63] моносulfатных ВКС *трис*-1,10-фенантролинжелеза (II) в водно-метанольных и водно-этиленгликолевых растворах при 298 К

Растворитель	Спирт, масс. %				
	0	20	40	60	80
Метанол	1,54	1,79	2,08	2,45	2,94
	5,03	5,08	5,12	5,13	5,12
Этиленгликоль	1,71	1,59	1,86	1,98	2,36
	5,20	4,88	4,90	4,66	4,44
Этиленгликоль *	2,55	2,77	3,03	—	—
	6,04	6,04	6,06	—	—

\* Приведены данные для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NO}_2]\text{SO}_4$ .

Примечание. см. в табл. 3.

Отметим, что в некоторых системах [67] замена даже 80% воды на метанол не влечет за собой изменения константы  $\beta_p$ . Это свидетельствует о доминирующей роли фактора разбавления.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Конечная цель исследования равновесий в растворах — выявление стехиометрии образующихся форм, расчет констант устойчивости, а также изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и др.) в процессе комплексообразования [68]. С указанных позиций при изучении ВКС необходимо установить стехиометрию образующихся форм между координационно-насыщенным комплексом  $[\text{MA}_N]$  ( $N$  — предельное координационное число) и внешнесферным лигандом  $L$  (анион, молекула). Эта задача решается путем анализа и математической обработки зависимостей типа свойство раствора — состав раствора. Для количественного решения такой задачи необходимо в явном, неявном или параметрическом виде установить функциональную связь между измеряемым физико-химическим свойством раствора как целого и его аналитическим составом. Для установления такой функциональной связи используются три основных физико-химических положений, которые математически передаются [68]: 1) уравнениями материального баланса, 2) уравнениями закона действующих масс, 3) уравнениями которые связывают измеряемое свойство раствора как целого, парциальные вклады в это свойство от отдельных химических форм и равновесные концентрации этих форм.

При образовании в растворе ВКС стехиометрии  $[\text{MA}_N]L_m$  соответствующие уравнения материального баланса имеют вид:

$$C_M = \{[\text{MA}_N]\} + \sum_m \{[\text{MA}_N]L_m\} \quad (3)$$

$$C_L = \{L\} + \sum_m m \{[\text{MA}_N]L_m\} \quad (4)$$

где  $C_M$ ,  $C_L$  — общие (аналитические) концентрации координационного соединения  $[\text{MA}_N]$  и внешнесферного лиганда  $L$ .

Для реакции образования ВКС по уравнению (1) соответствующими уравнениями закона действующих масс будут:

$$\beta_1 = \{[\text{MA}_N]L\} / \{[\text{MA}_N]\} \cdot \{L\} \quad (5)$$

где  $\beta_i$  — концентрационная константа устойчивости, зависящая от температуры, давления, химической природы  $[MA_N]$  и  $L$ , а также от характера формирующей среды. Постоянство концентрационной константы достигается при соблюдении условий постоянства ионной среды по отношению к участникам изучаемого процесса (реакция (1)) [68].

Третья группа уравнений определяется применяемым физико-химическим методом исследования.

Для определения тепловых эффектов образования ВКС в растворах использовался двойной дифференциальный микрокалориметр с чувствительностью  $(5,52 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$  Дж и объемом ячейки 10 см<sup>3</sup>. Измерения проводились по методике термометрического титрования [59]. Комплексные соединения синтезировались по обычным методикам. Препараты анализировались на содержание металла, водорода, углерода, азота и галогена. Различие между найденным и вычисленным содержанием анализируемых компонентов не превышало 0,5 абс.%. Чистота синтезированных, а затем перекристаллизованных препаратов дополнительно проверялась по известным в литературе спектрам поглощения. Растворы солей, используемые в работе, готовились из препаратов марок «ч.д.а.» или «х.ч.», очищенных дву- или трехкратной перекристаллизацией из воды.

Измерялись теплоты смешения растворов, содержащих  $[MA_N]$  и фоновый электролит  $[M'F]$  при  $I = \text{const}$ , с растворами солей внешнесферного лиганда  $M'L$ . В дополнительных опытах отдельно измерялись теплоты смешения  $M'F$  с  $M'L$ .

Тепловой эффект реакции комплексообразования ( $Q$ ) связан с изменением энтальпии ( $\Delta H_m^0$ ) при образовании форм  $[MA_N]L_m$  следующим выражением:

$$Q = V \sum_m \Delta H_m^0 \{[MA_N]L_m\} \quad (6)$$

где  $V$  — объем раствора, а  $\{[MA_N]L_m\}$  — равновесные концентрации форм  $[MA_N]L_m$ .

Тогда, в соответствии с уравнениями (3) — (5), справедливо равенство:

$$\frac{Q}{V \cdot c_M} = \sum_m \frac{\Delta H_m^0 \beta_m \{L\}^m}{\left(1 + \sum_m \beta_m \{L\}^m\right)} \quad (7)$$

В большинстве исследованных систем использовались стехиометрия образующихся ВКС и значения констант устойчивости, полученные по данным независимых методов исследования (например, потенциометрии, спектрофотометрии, растворимости и т. д.). С использованием значений констант устойчивости рассчитывались соответствующие изменения энтальпии при образовании ВКС по уравнению (7). В ряде случаев расчет  $\Delta H_i^0$  и  $\beta_i$  для монолигандных ВКС проводили непосредственно по данным термохимического метода [68].

Значения изменений изобарно-изотермических потенциалов рассчитывали по соотношению [68]:

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln \beta_i \quad (8)$$

Соответствующие изменения энтропии при образовании ВКС рассчитывали по уравнению [68]:

$$\Delta G_i^0 = \Delta H_i^0 - T \Delta S_i^0 \quad (9)$$

Значения изменений термодинамических функций приведены вместе с ошибками в виде стандартных отклонений (см. далее табл. 4—12). Обработка результатов исследований проводилась методом наименьших квадратов с учетом неравноточности экспериментальных данных путем введения соответствующих статистических весов [68], отражающих оценки дисперсий результатов измерения величин теплового эффекта.

### III. ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III)

Внешнесферные комплексы кобальта(III) и термодинамика реакции их образования изучены наиболее полно. Обзор работ по исследованию ВКС кобальта(III) опубликован в 1970 г. [5]. Однако в то время были выполнены термохимические измерения для реакций образования только ВКС *трис*-этилендиаминкобальта(III). Исследования проводились в 3,0 М растворах перхлоратов натрия или лития. Указанное стандартное состояние использовалось [67—77] при термохимических исследованиях ВКС вплоть до 1975 г., когда появились первые термохимические исследования [78—80] в разбавленных растворах с экстраполяцией термодинамических данных на водные растворы с нулевой ионной силой. Начиная с 1975 г. в растворах с ионными силами 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и иногда 0,75 и 1,0 проведены [26, 45, 78—94] термохимические исследования термодинамики реакций образования гексамин- [79], *трис*-этилендиамин- [79, 81, 83], *трис*-пропилендиамин- [79], *трис*-2,2'-дипиридил- [93], *трис*-1,10-фенантролин- [94], хлоро- [80, 87], бром- [80, 85], нитро- [80, 85], сульфато- [80, 85], ацетато- [82, 85], пентаамин- карбонато- [76], оксалато- [92], малеато- [92], сукцинато- [92], фталато- [92], тетраамин-, *бис*-ацетилацетонатэтилендиамин- [88], ацетилацетонато-*бис*-этилендиаминкобальта(III) [45] с сульфат-, тиосульфат-, сульфит-, селенит-, теллурит- и карбонат-ионами.

Для ряда систем термохимическим методом исследованы галогенидные, роданидные, нитратные, карбоксилатные и другие ВКС кобальта(III). Эти измерения выполнены [93—102] в растворах с ионной силой  $I=3$ ; это значение  $I$  поддерживалось за счет добавок перхлората натрия или лития.

Изменения энтальпии при образовании ВКС кобальта(III) обычно рассчитывались [78—102] с использованием констант устойчивости ВКС, определенных по данным методов потенциометрии, растворимости, спектрофотометрии и других.

Для иллюстрации сформулированных ниже положений небольшая часть данных по термодинамике реакций образования ВКС кобальта(III) приведена в табл. 4—8. Из табл. 4 следует, что в водных растворах с нулевой ионной силой *трис*-этилендиаминкобальт(III) образует моно- и билигандные ВКС при положительных значениях изменения энтропии. Изменения энтальпии в ходе рассматриваемых процессов невелики и находятся в пределах  $\pm 2$  кДж/моль. Различия в устойчивости ВКС *трис*-этилендиаминкобальта(III) с разными двухзарядными лигандами незначительны (табл. 4); только карбонат-ион образует относительно менее стабильные ВКС. Наблюдается закономерное снижение констант устойчивости и положительных значений изменений энтропии с увеличением порядкового номера присоединенного лиганда. Изменения энтропии при образовании монолигандных ВКС составляют  $\sim 57 \div 58$  Дж/моль·К, а при образовании билигандных ВКС —  $\approx 34$  Дж/моль·К.

Согласно данным табл. 5, имеется тенденция к снижению устойчивости сульфатных ВКС в ряду комплексных катионов: гексаамин- > *трис*-этилендиамин- > *трис*-пропилендиаминкобальт(III); при этом немного уменьшается вклад энтропийной составляющей в изменения изобарно-изотермических потенциалов. Однако снижения указанных величин невелики и лежат на грани ошибок определения термодинамических параметров.

Для гидрофильных комплексных катионов переход от гексаамин- (*трис*-диамин-) к ацидопентаамин-, а затем к ацидотетрааминкобальту(III) приводит к заметному уменьшению устойчивости ВКС с двухзарядными лигандами. Это падение устойчивости ВКС по мере уменьшения заряда центральной группировки происходит при закономерном увеличении положительного вклада энтальпийной составляющей и четко наблюдается у монолигандных ВКС (табл. 5).

Различия в устойчивости ВКС, образованных различными ацидопен-

ТАБЛИЦА 4

Значения изменений ступенчатых термодинамических функций при образовании ВКС *трис*-этилендиаминкобальта(III) при 298 К в водных растворах с нулевой ионной силой [79, 103, 104]

Лиганд	<i>n</i>	$\lg K_n^0$	$\Delta H_n^0$ , кДж/моль	$\Delta S_n^0$ , Дж/моль·град
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	3,40 (3,30)	2,1	56
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	2,00 (1,80)	1,0	31
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	3,40	2,1	57
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	1,90	0,8	34
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	3,40	2,1	59
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	1,90	-0,8	34
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	3,46	2,1	59
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	1,85	-0,8	34
TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	3,32	2,1	59
TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	1,65	-0,8	34
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	2,90	1,0	57
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	1,65	2,9	21
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1	2,56	5,0	65
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2	1,40	5,4	38
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1	2,56	3,4	61
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2	1,30	2,9	34
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1	2,42	4,2	61
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2	1,15	2,1	29

Примечания. Стандартные отклонения в определении величин  $\lg K_n^0$  составляют  $\pm 0,05$  для  $n=1$  и 7 (0,07÷0,12) для  $n=2$ ;  $\pm(0,4\div 0,8)$  кДж/моль для  $H_n^0$  и  $\pm(2\div 3)$  Дж/моль·К для  $\Delta S_n^0$ . В скобках приведены уточненные значения [79], использованные для вычисления изменений энтальпии и энтропии ВКС.

ТАБЛИЦА 5

Значения изменений термодинамических функций при образовании сульфатных ВКС координационных соединений кобальта(III) при 298 К в водных растворах с нулевой ионной силой [76, 79, 80, 82, 92, 103]

Катион	<i>n</i>	$\lg K_n^0$	$\Delta H_n^0$ , кДж/моль	$\Delta S_n^0$ , Дж/моль·К
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	1	3,40	-2,1	59
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1	3,30	-2,1	56
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	2	1,80	-1,0	31
[Coph <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1	3,22	-2,5	54
[Coph <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	2	1,80	-1,5	30
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	1	2,87	3,6	67
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	2	1,45	0	28
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br] <sup>2+</sup>	1	2,80	2,9	64
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br] <sup>2+</sup>	2	1,17	1,9	29
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1	2,88	3,4	67
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	2	1,30	2,1	32
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> COO] <sup>2+</sup>	1	2,80	1,5	59
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> COO] <sup>2+</sup>	2	1,40	1,3	31
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	1	2,42	6,3	67
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	2	0,60	4,2	25
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1	2,35	5,0	61
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	2	0,80	3,4	27
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	1	2,35	5,0	59
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	2	1,15	2,9	31

таминами кобальта(III), почти не выходят за пределы ошибок определения изменений термодинамических функций (см. табл. 5). Аналогичные выводы можно сделать и относительно стабильности ВКС ацидотетрааминкобальта(III) (табл. 5). Сульфатопентааминкобальт(III) образует внешнесферные комплексы, близкие по устойчивости к ВКС ацидотетрааминами кобальта(III), что объясняется наличием у этих комплексов одинакового заряда, равного +1. Данные табл. 5 указывают на то, что изменения энтропии при образовании монолигандных ВКС аминатами кобальта(III) составляют  $63 \pm 8$  Дж/моль·К, а при образовании билигандных ВКС  $29 \pm 8$  Дж/моль·К.



ТАБЛИЦА 6

Значения изменений термодинамических функций при образовании моносulfатных ВКС  $[\text{Coen}_x\text{асас}_{3-x}]$  при 298 К и различных ионных силах, поддерживаемых перхлоратом и сульфатом натрия [88].

$I$	$\lg \beta_1$	$\Delta H_1^1$ , кДж/моль	$\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К	$I$	$\lg \beta_1$	$\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К
[Coen <sub>2</sub> асас] <sup>2+</sup>				[Coen асас <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
0	2,49	0,4	46	0	2,05	0,4	38
0,3	1,10	4,2	34	0,3	1,10	2,5	29
0,5	0,80	5,4	34	0,5	0,70	3,8	25
1,0	0,07	8,4	29	1,0	0,22	5,0	21

Примечания. Стандартные отклонения в определении величин  $\lg \beta_1$  составляют  $\pm(0,03 \div 0,05)$ ;  $\pm(0,4 \div 0,8)$  кДж/моль для  $\Delta H_1^0$  и  $\pm(2 \div 3)$  Дж/моль·К для  $\Delta S_1^0$ .

ТАБЛИЦА 7

Значения изменений термодинамических функций при образовании сульфатных ВКС *трис*-2,2'-дипиридил- и *трис*-1,10-фенантролинкобальта(III) при 298 К и разных ионных силах [93, 94]

$I$	$-\Delta G_1^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К
phen			
0	13,0	23	34
0,1	6,3	24	59
0,25	3,7	30,5	59
0,5	2,2	35,5	112
0,75	1,1	42,6	139
dipy			
0	14,2	25,9 26,4	75
0,1	7,0(5,7)	27,6 43,5	69
0,25	4,55(5,2)	31,4 25,5	90 (67)
0,5	2,7(2,65)	43,1 43,9	134 138
0,75	1,6(1,1)	43,1 53,6	138 176
{0}	{13,3}	{29,7}	{54}

Примечания. Стандартные отклонения в определении величин  $\Delta G_1^0$  составляют  $\pm(0,4 \div 0,6)$  кДж/моль;  $\pm(0,8 \div 6,0)$  кДж/моль для  $\Delta H_1^0$  и  $\pm(3 \div 20)$  Дж/моль·К для  $\Delta S_1^0$ .

Приведены значения по совокупности методов потенциометрии и термохимии; значения в круглых скобках соответствуют данным только термохимии, в фигурных скобках — данные метода электропроводности при 293–318 К.

ТАБЛИЦА 8

Значения изменений энтальпии и энтропии при образовании ассоциатов аминов с координационными соединениями кобальта(III) в водных растворах перхлората или хлорида лития при 298 К [105]

Катион	L	Среда	$-\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	3 M LiCl	4,2	25
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	0,2 M LiClO <sub>4</sub>	3,8	21
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	en	3,0 M LiClO <sub>4</sub>	27,6	113
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	en	3 M LiCl	29,0	109
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	py	3 M LiClO <sub>4</sub>	18,4	92
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	3 M LiCl	8,4	42
[Coen <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	3 M LiClO <sub>4</sub>	12,5	63
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> HCOO] <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	3 M LiClO <sub>4</sub>	9,6	38

Примечания. Стандартные отклонения в определении величин  $\Delta H_1^0$  составляют  $\pm(0,8 \div 2,0)$  кДж/моль;  $\pm 3 \div 8$  Дж/моль·К для  $\Delta S_1^0$ .

Следует указать, что аналогичные изменения энтропии характерны и для присоединения ряда других двухзарядных анионов [78—87, 91, 92]. Результаты работ [32, 34, 105—112] получены по температурной зависимости констант устойчивости только монолигандных ВКС, в подавляющем большинстве они подтверждают правильность наших выводов о практическом постоянстве указанного выше значения изменения энтропии. Анализ данных работ [111] свидетельствует о том, что изменение энтальпии при образовании моногидрофосфатных ВКС *трис*-этилендиаминкобальта(III) близко к нулю, а расчет изменений энтропии дает значение 63 Дж/моль·К. Изучение ассоциации *трис*-бигуанидинкобальта(III) с сульфат-ионом при 298 и 308 К [112] свидетельствует о том, что изменения энтропии при образовании монолигандных ВКС равно 59 Дж/моль·град. При допущении, что температура не влияет на константу устойчивости монооксалатного комплекса гексааминкобальта(III) [32, 34], получим изменения энтропии, равные 63 Дж/моль·К. Хлоропентааминкобальт(III) даже с четырехзарядным пиродифосфат-ионом образует ВКС, изменения энтропии которых при 293 К и ионной силе 0,1 равны 70 Дж/моль·К [23].

Следует отметить, что в ряде случаев отмечено образование ВКС, в которых число присоединенных лигандов равно трем [78—102]. Однако малое значение изменений термодинамических функций в сочетании со значительными ошибками определения и возможность вклада изменений коэффициентов активности не позволяют провести однозначного количественного обсуждения закономерностей образования таких ВКС [113, 114].

Представляет интерес сопоставить наши данные [80] по термодинамике реакций образования ВКС кобальта(III) с литературными данными [114, 115], полученными для монолигандных комплексов на основе кинетических, а иногда спектрофотометрических исследований.

Зависимость константы кислотного гидролиза от концентрации сульфат-ионов для хлоропентааминкобальта(III) при ионной силе 0,3 и температурах 313—328 К [115] позволила определить константу ассоциации, равную 32,5, соответственно  $\Delta G_1^0 = -9,2$  кДж/моль,  $\Delta H_1^0 = -17,2$  кДж/моль и  $\Delta S_1^0 = -26$  Дж/моль·К. Прямые определения этих параметров на основе данных потенциометрии и термохимии дали [80] значения перечисленных функций, равные соответственно 14;  $-8,2$  кДж/моль, 6,3 кДж/моль и 48,5 Дж/моль·К. Сопоставление прямых и косвенных данных об изменениях энтальпии и энтропии при образовании сульфатного ассоциата хлоропентааминкобальта(III) свидетельствует о различных даже по знаку значениях этих функций.

Значения, полученные из кинетических данных [115], следует поставить под сомнение. Аналогичное утверждение относится к термодинамическим характеристикам [116] малеатных и фталатных ВКС хлоропентааминкобальта(III). Вопреки данным работы [116], эти монолигандные ВКС должны образовываться при положительных изменениях энтальпии и энтропии. Однако изменения энтальпии и энтропии при 313 К в 0,3 М растворах перхлората натрия составляют соответственно  $-25$  кДж/моль,  $-53$  Дж/моль·К для малеатного ВКС и  $-27$  кДж/моль,  $-58$  Дж/моль·К для фталатного ВКС хлоропентааминкобальта(III) [116]. На наш взгляд, более правильными являются значения изменений энтальпии и энтропии при образовании фталатных ВКС аквапентааминкобальта(III) в растворах с ионной силой 0,3 при 323 К, равные 24 кДж/моль и 100 Дж/моль·К, которые получены авторами работы [117] из температурной зависимости констант ассоциации. Последние определены из зависимости констант скорости внутрисферного замещения лигандов от концентрации внешнесферного лиганда.

Ввиду нелинейного характера зависимости констант скорости реакций гидролиза, внутрисферного замещения лигандов и т. п. от концентрации внешнесферного лиганда, определение констант устойчивости образующихся ВКС из кинетических данных затруднено и приводит к значительным погрешностям [118]. В большинстве случаев отмечается сла-

бо выраженное влияние температуры на константы устойчивости ВКС [119, 120], и определение энтальпийной и энтропийной составляющих изменения изобарно-изотермического потенциала не представляется возможным.

Последовательное замещение этилендиамина на ацетилацетон во внутренней сфере кобальта(III) приводит (табл. 5, 6) к снижению устойчивости моносulfатных ВКС. Наблюдается тенденция к уменьшению положительного вклада энтропийной составляющей с увеличением числа молекул ацетилацетона во внутренней сфере кобальта(III). Мнения о причинах указанного снижения противоречивы [45]. Уменьшение прочности гидратной оболочки [47] и возрастание донорно-акцепторного взаимодействия с  $\pi$ -системой молекул ацетилацетона при увеличении их числа во внутренней сфере являются [121] одинаково вескими причинами, объясняющими уменьшение вклада  $\Delta S_1^\circ$  в  $\Delta G_1^\circ$ .

Образование моносulfатных ВКС катионами *трис*-2,2'-дипиридил-кобальтом(III) и *трис*-1,10-фенантролинокобальтом(III), которые являются гидрофобными, в отличие от процесса образования ВКС гидрофильными катионами (табл. 4, 5), протекает при отрицательных значениях изменений энтальпии и энтропии (табл. 7). Отсутствие кислотных протонов, гидрофобный характер внутрисферных лигандов, образование  $\pi$ -связей между M и phen(dipy) допускают, что сольватация этих катионов определяется дипольным моментом растворителя и ван-дер-ваальсовым взаимодействием [93, 94].

Взаимодействие *трис*-2,2'-дипиридил- и *трис*-1,10-фенантролинокобальта(III) с растворителем определяется сильным гидрофобным характером 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила [122]. Большой размер комплексных катионов и экранирование центрального иона металла внутрисферными лигандами, образующими  $\pi(M \rightarrow Am)$ -связи, где  $Am = dipy$ , phen, ослабляют электрострикционное взаимодействие комплексного катиона с молекулами растворителя. При ион-дипольном и ван-дер-ваальсовом взаимодействиях растворителя с координационными соединениями может иметь место гидрофобная гидратация [123]. В этом случае такие большие комплексные ионы как *трис*-1,10-фенантролинокобальт(III) не имеют первичной гидратной оболочки, и влияние их вторичной гидратации проявляется главным образом в воздействии на структуру прилегающих к ионам слоев воды, повышающем упорядоченность. Следует предположить, что образование ассоциатов в данном случае сопровождается объединением пустот, в которых находятся ионы, или замещением молекул растворителя внешнесферным лигандом во вторичной гидратной оболочке. Такого рода процессы не должны приводить к значительным десольватационным процессам в случае высокозарядных гидратированных ионов, которые наблюдаются при внешнесферной ассоциации сульфат-ионов с *трис*-1,10-фенантролинокобальтом(III), где в отличие от внешнесферной ассоциации гидрофильных аминатов кобальта(III) имеются существенные отрицательные изменения энтальпии и энтропии при их образовании (табл. 4—7).

Данные табл. 4—7 и работ [14, 79—94] однозначно показывают, что характер взаимодействия координационных соединений с растворителем играет доминирующую роль при образовании внешнесферных комплексов. Критерий Арланда [124] для термодинамического определения типа комплекса (внутри- или внешнесферный) в лабильных системах не является общим; его справедливость ограничена гидрофильными системами, в гидрофобных системах такой критерий не может быть использован [93, 94].

Термохимические исследования взаимодействия комплексных катионов кобальта(III) с аминами во внешней сфере осложнены [62] высокими значениями теплот смешения растворов фоновых электролитов с аминами. По этой причине термодинамика реакций образования ВКС с аминами изучена [105] только по температурной зависимости констант устойчивости ВКС. Естественно, полученные таким способом значения изменений энтальпии и энтропии являются ориентировочными. Однако

полученные количественные данные (табл. 8) свидетельствуют о том, что присоединение аммиака, этилендиамина и пиридина к гексааминкобальту(III), а также к *трис*-этилендиамин- и ацетатопентааминкобальту(III) сопровождается отрицательными изменениями энтальпии и энтропии. Присоединение этилендиамина и пиридина сопровождается большими по абсолютной величине отрицательными изменениями энтальпии и энтропии, чем присоединение аммиака (табл. 8). Указанное выше соотношение термодинамических функций объясняется большей сложностью структур этилендиамина и пиридина по сравнению с аммиаком.

Данные работ [26, 76, 79, 81—83, 92—94] позволяют проанализировать характер влияния ионной силы раствора на образование ВКС. Во всех рассматриваемых системах, кроме ВКС *трис*-2,2'-дипиридил и *трис*-1,10-фенантролинкобальта(III) ионная сила поддерживалась перхлоратом натрия. Увеличение концентрации этой соли (т. е. ионной силы раствора) приводит к снижению значений констант устойчивости ВКС. Такое снижение происходит вплоть до насыщенных растворов перхлората натрия и объясняется ассоциацией комплексных катионов с перхлорат-ионом. Количественная характеристика первой ступени этой ассоциации рассмотрена в предыдущем разделе данного обзора.

Вклады энтальпийной и энтропийной составляющих изменений изобарно-изотермического потенциала по-разному меняются с ростом ионной силы раствора для различных по заряду комплексных катионов. В большинстве случаев снижение устойчивости ВКС *трис*-диаминатов кобальта(III) происходит при уменьшении энтропийной составляющей изменений изобарно-изотермических потенциалов при  $I=0\div 0,5$ . Переход от  $I=0,5$  к  $I=3,0$  приводит к дальнейшему снижению устойчивости ВКС при усилении эндотермичности процесса образования ВКС [26, 79, 81—83].

Для двухзарядных комплексных катионов, например, ацидопентааминкобальта(III), а также для однозарядных — сульфатопентаамин- и карбоксилатотетрааминкобальта(III) наблюдается снижение устойчивости ВКС с ростом ионной силы раствора и одновременным увеличением положительных изменений энтальпии процесса образования ВКС [26, 76, 92].

Для смешанных координационных соединений  $[\text{Men}_x\text{asac}_{3-x}]$  увеличение ионной силы раствора приводит к росту положительных изменений энтальпии и к снижению положительных значений энтропии (табл. 6). Увеличение ионной силы раствора, поддерживаемой фторидом натрия, приводит к снижению устойчивости ВКС *трис*-2,2'-дипиридилкобальта(III), а также *трис*-1,10-фенантролинкобальта(III), при этом отрицательные значения энтальпии и энтропии реакции образования ВКС увеличиваются по абсолютному значению [26, 93, 94]. Влияние ионной силы раствора на термодинамические функции образования ВКС обусловлено ассоциацией комплексных катионов с ионами фоновой соли, а также дегидратирующим влиянием вводимого электролита.

#### IV. ВНЕШЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III), ИРИДИЯ(III), ПЛАТИНЫ(IV) И ХРОМА(III)

Термодинамика реакций образования ВКС катионами родия(III), иридия(III), платины(IV) и хрома(III) с применением термохимического метода и экстраполяцией термодинамических функций на водные растворы с нулевой ионной силой изучена в значительно меньшей степени, чем для аналогичных соединений кобальта(III). Для всех перечисленных металлов исследовано образование ВКС с *трис*-этилендиаминатами [45, 78, 84, 92, 125—127]; кроме того, для родия(III) [90, 128] и платины(IV) [45, 86, 89] исследовано образование ВКС с хлоропентааминами, для хрома(III) — с *трис*-пропилендиаминатом [91], а для ро-

дия(III), иридия(III) и платины(IV) — с *транс*-дихлоро-бис-этилендиаминатами [45]. В качестве внешнесферных лигандов, как и в случае комплексов кобальта(III), использовались сульфат-, тиосульфат-, сульфит-, селенит-, теллурит- и карбонат-ионы. Для гидроксопентааминплатины(IV) изучалось взаимодействие [45, 89] с хлорид- и бромид-ионами. Внешнесферные комплексы гексаамин- и *трис*-1,10-фенантролинхрома(III) с сульфат-ионами исследованы [129, 130] при различных температурах методом электропроводности. Часть данных по термодинамике реакций образования ВКС родия(III), иридия(III), платины(IV) и хрома(III) представлена в табл. 9—11.

Данные табл. 9, 11 показывают, что в водных растворах с нулевой ионной силой при 298 К все рассматриваемые монолигандные ВКС с двухзарядными лигандами образуются при небольших (меньше  $\pm 8,4$  кДж/моль) изменениях энтальпии и положительных значениях изменений энтропии, равных  $63 \pm 8$  Дж/моль·К. Значения изменений энтропии практически для всех ВКС гидрофильных комплексных катионов укладываются в указанные пределы. Имеется лишь небольшое число систем, где изменения энтропии выходят за указанные пределы. К ним относятся сульфатные ВКС *транс*-дихлоро-бис-этилендиаминиридия(III), где  $\Delta S_1^0 = 46$  Дж/моль·К [45], а также сульфатные и сульфитные ВКС *трис*-этилендиаминплатины(IV), где соответственно  $\Delta S_1^0 = 76$  и 84 Дж/моль·К [76, 84]. В настоящий момент нельзя однозначно ответить на вопрос, являются ли эти отклонения следствием ошибок эксперимента или специфики реакций образования ВКС.

В большинстве случаев в отличие от ВКС аминатов кобальта(III) при исследовании ВКС аминатов родия(III), иридия(III), платины(IV) и хрома(III) тщательно изучено лишь образование монолигандных ассоциатов. Качественные и полуколичественные указания имелись [29, 78, 84] и на образование полилигандных комплексов. Однако попытки определить термодинамические характеристики реакций образования даже билигандных ВКС, например, для хрома(III) [78, 84], родия(III) [78, 84] или платины(IV) [31] приводили к весьма грубым или оценочным значениям термодинамических функций. Можно только предположить, что билигандные ассоциаты образуются с приблизительно такими же изменениями термодинамических функций, что и для ВКС кобальта(III).

Устойчивость монолигандных ВКС *трис*-диаминатов родия(III), иридия(III), хрома(III) и платины(IV) снижается в следующем ряду двухзарядных анионов: тиосульфат- > сульфит- > селенит- > теллурит- > сульфат-ионы (табл. 9—11). Для ВКС аминатов кобальта(III) это менее характерно. Отклонение от приведенного выше ряда наблюдается для ВКС хлоропентааминродия(III), где сульфатные ассоциаты устойчивее тиосульфатных.

Хлоридные и бромидные ассоциаты *трис*-этилендиамин-, а также хлоро- и гидроксопентааминплатины(IV) образуются (табл. 10) при положительных значениях изменений энтальпии и энтропии. Изменение энтальпии и энтропии при образовании бромидных ВКС платины(IV) положительные и больше по величине, чем при образовании хлоридных ВКС (табл. 10). Обычно в ряду «фторидные — иодидные» ВКС изменения энтропии убывают по абсолютной величине [71, 94], принимая для бромидных и иодидных ВКС даже отрицательные значения [51, 99], а высокие положительные значения изменений энтальпии и энтропии наблюдаются только для фторидных ВКС [94]. Такая зависимость изменений энтальпии и энтропии в ряду галогенид-ионов обусловлена факторами гидратации. Аномальные соотношения изменений энтальпии и энтропии для хлоридных и бромидных ВКС аминатов платины(IV) [45] требуют дальнейшей проверки.

Образование сульфатного ВКС гексааминхрома(III) происходит при близких к нулю значениях изменений энтальпии, а изменения энтропии составляют 63 Дж/моль·К [127]. В то же время *трис*-1,10-фенантролинхром(III) присоединяет сульфат-ион при отрицательных значениях

ТАБЛИЦА 9

Изменения термодинамических функций при образовании монолигандных ВКС *трис*-этилендиаминатов хрома(III), родия(III), иридия(III), рутения(III) и платины(IV) в растворах с  $I = 0$  при 298 К [29, 45, 78, 84, 91, 125—128]

L	$-\Delta G_1^0$ , кДж/моль	$\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К
Cr(III)			
$S_2O_3^{2-}$	19,3 (18,8)	—2,4 (—2,5)	57 (63)
$SO_3^{2-}$	18,6 (18,4)	—2,3 (—2,3)	56 (55)
$SeO_3^{2-}$	18,3 (18,0)	1,7 (1,7)	67 (66)
$TeO_3^{2-}$	18,0 (17,6)	1,4 (1,0)	65 (63)
$SO_4^{2-}$	17,8 (17,2)	0 (0)	59 (59)
$CO_3^{2-}$	18,0 (18,0)	1,2 (0,8)	64 (63)
Rh(III)			
$S_2O_3^{2-}$	20,1 (14,9)	—2,2 (3,4)	60 (61)
$SO_3^{2-}$	19,3	—2,3	58
$SeO_3^{2-}$	18,8 (14,9)	—1,7 (7,1)	69 (73)
$TeO_3^{2-}$	18,8 (14,4)	—1,3 (5,9)	67 (67)
$SO_4^{2-}$	18,0 (16,5)	0,2 (4,6)	65 (71)
$CO_3^{2-}$	18,4	0,9	61
Ir(III)			
$S_2O_3^{2-}$	19,9	—0,8	59
$SO_3^{2-}$	18,8	1,3	59
$SeO_3^{2-}$	18,8	—0,4	62
$TeO_3^{2-}$	18,4	2,1	69
$SO_4^{2-}$	18,0	—0,8	59
$CO_3^{2-}$	18,7	2,5	71
Ru(III)			
$S_2O_3^{2-}$	17,7 (15,9)	—1,3 (4,0)	55 (66)
$SO_3^{2-}$	17,3 (14,7)	—0,4 (2,1)	56 (58)
$SeO_3^{2-}$	17,1 (15,9)	—0,4 (6,7)	56 (76)
$SO_4^{2-}$	17,1 (16,7)	—0,4 (8,4)	56 (84)
Pt(IV)			
$SO_4^{2-}$	22,6	—0,4	76
$SO_3^{2-}$	26,0	—0,8	84

Примечания. Стандартные отклонения в определении величин  $\Delta G_1^0$  составляют  $\pm (0,3 \div 0,6)$  кДж/моль;  $\pm (0,4 \div 0,8)$  кДж/моль для  $\Delta H_1^0$  и  $\pm (2 \div 4)$  Дж/моль·К для  $\Delta S_1^0$ . В скобках для Cr(III) приведены данные о ВКС *трис*-пропилендиаминхрома (III) [91], для Rh(III) приведены данные о ВКС хлоропентаминродия (III) [128], для Ru(III) приведены данные [31] о ВКС хлоропентаминрутения (III).

ТАБЛИЦА 10

Изменения термодинамических функций при образовании моногалогенидных ВКС платины(IV) в растворах с нулевой ионной силой при 298 К [45, 86, 89]

Катион	L	$-\Delta G_1^0$ , кДж/моль	$\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К
$[Pt(en)_3]^{4+}$	$Cl^-$	9,2	6,3	50
$[Pt(en)_3]^{4+}$	$Br^-$	8,8	11,7	67
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$	$Cl^-$	9,2	0,4	34
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$	$Br^-$	8,4	2,9	38
$[Pt(NH_3)_5OH]^{3+}$	$Cl^-$	8,8	2,9	38
$[Pt(NH_3)_5OH]^{3+}$	$Br^-$	8,0	4,0	40

Примечание. см. табл. 9.

ТАБЛИЦА 11

Изменения термодинамических функций при образовании  
моносulfатных ВКС ионами *транс*-[Mep<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>  
в растворах с нулевой ионной силой при 298 К [45]

М	$-\Delta G_1^0$ кДж/моль	$\Delta H_1^0$ кДж/моль	$\Delta S_1^0$ Дж/моль·К
Co(III) (Coen <sub>2</sub> SCNCl <sup>+</sup> )	13,0	6,3	63
Rh(III)	12,1	5,4	59
Ir(III)	10,9	3,8	46
Pt(IV)	15,1	5,0	67

Примечание. См. табл. 9.

изменений энтальпии и энтропии [126], что подтверждает термодинамические данные для аналогичных ВКС гидрофильных и гидрофобных катионов кобальта(III) (табл. 5, 7).

При переходе от *трис*-диаминатов к ацидопентааминатам, а затем к *транс*-дихлоро- или хлорородано- (табл. 9—11)-*бис*-этилендиаминатам кобальта(III), родия(III), иридия(III) в указанном ряду комплексных катионов устойчивость ВКС уменьшается, что обусловлено снижением заряда комплексных катионов. Существенное возрастание устойчивости ВКС происходит при переходе от трехзарядных катионов кобальта(III), родия(III) и иридия(III) к четырехзарядным катионам платины(IV) (табл. 9, 11).

Интересные соотношения наблюдаются при анализе данных по устойчивости ВКС хлоропентааминов кобальта(III) и родия(III) (табл. 9). Тиосульфатные, селенитные и теллуридные ВКС хлоропентааминкобальта(III) устойчивее аналогичных соединений родия(III). Тиосульфат-, селенит-, теллури-ионы способны к переносу заряда на разрыхляющие орбитали хлоропентааминкобальта(III). Вследствие более существенного расщепления *d*-орбиталей в комплексах родия(III) внешнесферный перенос заряда в них уменьшен по сравнению с аналогичными соединениями кобальта(III) [90, 94, 130]. При ассоциации сульфат-ионов перенос заряда незначителен, что обуславливает практически одинаковую стабильность ВКС хлоропентааминатов кобальта(III) и родия(III) с сульфат-ионом.

Для большинства гидрофильных комплексных катионов кобальта(III), родия(III), хрома(III), платины(IV) и иридия(III) [79, 81, 83, 84, 123—130] увеличение ионной силы раствора, поддерживаемой перхлоратом натрия, приводит к снижению устойчивости ВКС с разными лигандами L; при этом, с увеличением *I* снижается положительный вклад изменений энтропии. Для сульфатных и теллуридных ВКС *трис*-этилендиаминиридия(III) наблюдается возрастание положительных значений изменений энтальпии с ростом ионной силы раствора.

Следует отметить, что зависимость изменений энтальпии и энтропии от ионной силы раствора неоднозначна даже для ВКС близких по свойствам комплексных катионов, например, хлоропентааминкобальта(III) и хлоропентааминродия(III) [130]. Для выяснения причин столь различных изменений термодинамических функций требуются дальнейшие исследования.

#### В. ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II), РУТЕНИЯ(II), (III) И ОСМИЯ(II)

В настоящее время имеются лишь единичные точные данные [34, 131, 132] по термодинамике реакций образования ВКС комплексными ионами железа(II) и рутения(II), (III), а также сведения о составе и константах устойчивости ВКС осмия(II). Наиболее полно с использованием термохимического метода изучены ВКС аминатов рутения(III) [29]. В качестве внешнесферных лигандов использовались галогенид-, перхлорат-, сульфат-, тиосульфат-, сульфит- и селенит-ионы. Некоторые

Изменения термодинамических функций при образовании монолигандных хлоридных и сульфатных ВКС *трис*-2,2'-дипиридилжелеза(II) и рутения(II) при 298 К в водных растворах с постоянными ионными силами, поддерживаемыми фторидом натрия [31, 55]

<i>I</i>	$\Delta G_1^0$ , кДж/моль	$\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$\Delta S_1^0$ , Дж/моль·К
Fe(II), Cl <sup>-</sup>			
0	7,1	4,0	37
0,25	3,6	4,8	28
0,50	2,3	5,4	26
0,75	1,3	6,1	25
Ru(II), Cl <sup>-</sup>			
0	11,6(11,5)	0	39
0,25	7,7(8,2)	0,6	28
0,50	6,6(7,6)	1,0	25
0,75	5,5(7,4)	1,0	22
Ru(II), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
0	12,8	-21,0	-29
0,25	6,4	-16,7	-38
0,5	5,3	-13,8	-29
0,75	4,4	-9,2	-25

Примечание. Стандартные отклонения в определении величин  $\Delta G_1^0$  составляют  $\pm (0,3 \div 0,5)$  кДж/моль;  $\pm (0,4 \div 0,8)$  кДж/моль для  $\Delta H_1^0$  и  $\pm (2 \div 4)$  Дж/моль·К для  $\Delta S_1^0$ . В скобках приведены данные для ВКС осмия(II).

данные по термодинамике реакций образования этих ВКС приведены в табл. (9, 12).

Из данных табл. 12 и результатов работ [29, 53—55, 57] следует, что устойчивость ВКС *трис*-2,2'-дипиридил- и *трис*-1,10-фенантролинжелеза(II), рутения(II) и осмия(II) в подавляющем большинстве систем возрастает при переходе от Fe(II) к Os(II), от *трис*-2,2'-дипиридиловых к *трис*-1,10-фенантролиновым комплексам и с заменой внешнесферных лигандов в ряду: хлорид- < бромид- < иодид- < перхлорат-ионы.

Между  $\lg \beta_1$  и теплотами гидратации внешнесферных лигандов имеется линейная корреляция [29, 31, 33]

$$\lg \beta_1 = A + B \Delta H_{\text{гидр}}^0 (L)$$

где *A* и *B* — постоянные величины для каждого комплексного катиона. У исследованных ВКС железа(II), рутения(II) и осмия(II) величина *A* лежит в пределах 3,4÷8,5, а *B* — в пределах 0,018÷0,062. Линейная зависимость существует также между значением  $\lg \beta_1$  и обратной величиной кристаллохимического радиуса (по Гольдшмидту) внешнесферного аниона с учетом эмпирической поправки 0,028 нм. Существование таких корреляций указывает на то, что в процессах ассоциации гидрофобных комплексных катионов играют существенную роль как электростатические, так и гидратационные факторы.

С увеличением порядкового номера присоединенного лиганда наблюдается закономерное снижение устойчивости указанных выше ВКС. Данные работ [133, 134] об отклонениях от этой закономерности нуждаются в проверке. Увеличение стабильности хлоридных ВКС в ряду железо(II) < рутений(II) < осмий(II) связано с уменьшением положительного вклада изменений энтальпии.

Наши исследования [55, 131] показали, что устойчивость ВКС значительно больше зависит от природы центрального иона металла, когда во внутренней сфере находятся лиганды, образующие  $\pi$ -связи, чем при наличии внутрисферных лигандов, образующих только  $\sigma$ -связи. В некоторых системах (даже при наличии во внутренней сфере  $\pi$ -связей) раз-



личия в стабильности ВКС при замене, например, рутения(II) на осмий(II) невелики и исчезают. Об этом свидетельствуют приведенные в табл. 12 значения изменений изобарно-изотермических потенциалов моноклоридных комплексов *трис*-2,2'-дипиридилрутения(II) и осмия(II) в водных растворах с нулевой ионной силой.

В общем случае стабильность монолигандных ВКС *трис*-2,2'-дипиридиловых и *трис*-1,10-фенантролиновых комплексов снижается в следующем ряду ионов металлов:  $\text{Os(II)} > \text{Ru(II)} > \text{Co(III)} > \text{Fe(II)}$ . Тенденция к образованию  $\pi$ -акцепторных связей усиливается от Fe(II) к Os(II), т. е. в ряду  $3d^6 \rightarrow 4d^6 \rightarrow 5d^6$ -ионов. В указанном ряду усиливаются гидрофобные свойства комплексных катионов, так как влияние заряда иона металла на молекулы воды ослабляется по мере его экранирования лигандами, образующими  $\pi$ -акцепторные связи. Положение Co(III) в указанном ряду объясняется ослаблением гидрофобных свойств комплексных катионов  $[\text{CoAm}_3]^{3+}$ ,  $\text{Am} = \text{phen}, \text{dipy}$  по сравнению с  $[\text{MAm}_3]^{2+}$ ,  $\text{M} = \text{Ru(II)}, \text{Os(II)}$  и противоречит простым электростатическим представлениям.

Большая устойчивость ВКС *трис*-1,10-фенантролиновых комплексов по сравнению с *трис*-2,2'-дипиридилными — следствие более гидрофобных свойств 1,10-фенантролина и копланарной структуры внутрисферных молекул 2,2'-дипиридила, что увеличивает размер комплексов  $[\text{Mdipy}_3]^{2+}$  по сравнению с  $[\text{Mphen}_3]^{2+}$ . Этот эффект не столь существен для Co(III) и Fe(II), но заметно проявляется для Ru(II) и Os(II).

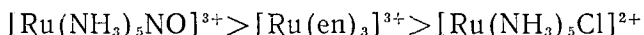
Ряд внешнесферных анионов, в котором уменьшается стабильность ВКС гидрофобных катионов, обусловлен тем, что снижение теплоты гидратации и увеличение размеров анионов влечет за собой повышение их склонности к ассоциации с гидрофобными катионами. Но, однако, следует предположить, что используются при таких взаимодействиях структурные пустоты координированных катионами молекул 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина, т. е. «гидрофобные пакеты». Ряд экспериментальных данных [133, 134], а также тот факт, что максимальное число присоединенных лигандов во внешней сфере равно трем [135, 136], подтверждают это обстоятельство. Однако для некоторых систем *трис*-2,2'-дипиридиловых и *трис*-1,10-фенантролиновых комплексов имеются указания на присоединение четвертого лиганда. Вопрос о существовании таких ВКС остается открытым.

Сульфатные ВКС *трис*-2,2'-дипиридилрутения(II) (табл. 12), как и аналогичные соединения других гидрофобных катионов, образуются при отрицательных значениях изменений энтальпии и энтропии. Однако в отличие от сульфатных ВКС *трис*-2,2'-дипиридилкобальта(III) при увеличении ионной силы раствора не наблюдается резкого увеличения (по абсолютной величине) отрицательных значений изменений энтропии.

Сульфатные, тиосульфатные, сульфитные и селенитные ВКС изучены для ряда соединений рутения(III). *трис*-Этилендиаминрутений(III) образует более устойчивые ВКС, чем хлоропентааминрутений(III), что объясняется зарядами комплексных катионов (табл. 9). Как и у других координационных соединений переходных металлов, переход от *трис*-этилендиаминовых ВКС к хлоропентаминовым ВКС приводит к возрастанию положительных значений изменений энтальпии (табл. 9). При нулевой ионной силе образуются ВКС хлоропентааминрутения(III) с более высокими значениями изменений энтропии (до 84 Дж/моль·К), чем ВКС *трис*-этилендиамин- и, вероятно, нитрозопентааминрутения(III) [137] ( $\Delta S_1^\circ \approx 54 \div 57$  Дж/моль·К), в отличие от закономерности, наблюдаемой для других металлов. На наш взгляд, это обусловлено более сильной дегидратацией комплексных катионов при образовании ВКС хлоропентамин-, чем *трис*-этилендиаминрутения(III).

Стабильность ВКС *трис*-этилендиаминрутения(III) снижается [29] в ряду внешнесферных лигандов: тиосульфат- > сульфат- > сульфит- > селенит- > сульфат-ионы, а хлоропентааминрутения(III) в ряду: тиосульфат- > сульфат- > селенит- > сульфит-ионы, но это снижение невелико (изменение изобарно-изотермического потенциала соответственно для

трис-этилендиаминрутения(III) и хлоропентааминрутения(III) в растворах с нулевой ионной силой составляет 0,5 и 1,6 кДж/моль). В водных растворах с нулевой ионной силой устойчивость ВКС рутения(III) уменьшается в следующем ряду комплексных катионов [31]:



Сильные  $\pi$ -акцепторные свойства нитрозогруппы и возможное изменение за счет этого фактического состояния рутения от Ru(III) до Ru(IV) [138] обуславливают большую устойчивость ВКС  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]$  по сравнению с ВКС  $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+}$ ; замена нитрозогруппы во внутренней сфере комплексного катиона на хлорид-ион уменьшает устойчивость образующихся ВКС, так как снижается заряд комплексного катиона.

В отличие от ВКС трис-этилендиаминкобальта(III), родия(III) [26, 92, 125] и хрома(III) [78] для ВКС трис-этилендиаминрутения(III) [31] увеличение ионной силы раствора приводит к росту положительных значений изменений энтальпии и к снижению вклада энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала.

#### VI. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Анализ данных табл. 4, 5, 9—12 и достаточно точные литературные данные [106—109] показывают, что присоединение к подавляющему большинству гидрофильных координационно-насыщенных инертных и лабильных комплексных катионов с зарядами  $+1 \div +4$  первых и вторых двухзарядных анионов в водных растворах с нулевой ионной силой при температурах, близких к 298 К, сопровождается изменениями энтропии  $\Delta S_1^\circ = 63 \pm 8$  и  $\Delta S_2^\circ = 29 \pm 8$  Дж/моль·К. Известно, что выход одной молекулы растворителя из внутренней сферы катиона в водный раствор приводит к изменению энтропии, равному 30,54 Дж/моль·К [139, 140]. Эта величина близка к энтропии плавления льда [141] и к энтропиям молекул воды, координированных, например, празеодимом(III) или иттербием(III) [142]. Если допустить, что разность парциальных мольных энтропий ассоциата и лиганда комплексного катиона близка к нулю, то можно предположить, что присоединение во внешней сфере первых двухзарядных анионов сопровождается освобождением двух молекул воды.

Об освобождении двух молекул воды при присоединении во внешней сфере первых двухзарядных анионов как гидрофильными, так и гидрофобными комплексными катионами свидетельствуют данные о константах образования ВКС в водно-органических растворах (табл. 2, 3). Следует отметить, что изменения энтропии при образовании ВКС гидрофобными катионами (табл. 7) однозначно не указывают на отщепление двух молекул воды, так как являются отрицательными.

Высказывалось мнение, что при присоединении к катионам сульфат-ионов происходит дегидратация последних [106, 107]. С другой стороны, различные изменения энтропии на первой и на второй ступенях внешнесферной ассоциации служат основой для предположения об освобождении молекул воды вследствие дегидратации комплексного катиона [26, 98, 124].

Повышение ионной силы раствора должно снижать величины изменений энтропии при образовании ВКС, если эти изменения связаны с дегидратацией аниона-лиганда, так как вода, гидратирующая этот анион, легко связывается с другими ионами. Однако такой факт наблюдается далеко не во всех системах [26, 92, 125]. В то же время для гидрофобных комплексных катионов следует допустить возможность ассоциации ионов путем объединения пустот или попадания двух ионов в одну клетку, созданную растворителем [123]. При таком процессе освобождение молекул воды может происходить из дальних сфер гидратированного комплексного катиона или от аниона-лиганда.

Подавляющее большинство исследователей считают, что образование первых ацидо-ВКС, как и обычных ионных пар, можно описать

[45, 106, 107] электростатическими теориями Бьеррума и Фуоса [143, 144]. Процессы образования ВКС должны протекать с уменьшением энтальпии при увеличении энтропии [23], так как в соответствии с указанными теориями можно записать

$$\Delta H_1^0, \text{кДж/моль} = 0,891 \cdot b$$

$$\Delta S_1^0, \text{Дж/моль} \cdot \text{К} = 58,16 \cdot \lg a^0 + 11,3 \cdot b - 49,8$$

где  $a^0$  — расстояние максимального сближения ассоциирующих ионов,  $b = z_K z_A e^2 / \epsilon k T a^0$ ,  $z_K$  и  $z_A$  — заряды комплекса и внешнесферного лиганда,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,  $k$  — постоянная Больцмана.

Тогда при зарядах ассоциирующих ионов равных 1, 2 и 3 и  $a^0 = 0,357$  нм изменения энтальпии должны быть равны [23] 1,7; 7,1 и 15,9 кДж/моль, а изменения энтропии 5, 73 и 177 Дж/моль·К соответственно. Увеличение  $a^0$  до 0,714 нм меняет [23] эти величины до 0,8; 3,3 и 8,0 кДж/моль и 11,3; 45,2 и 101,7 Дж/моль·К. Согласно данным табл. 5, 10, 11, модель теорий Бьеррума и Фуоса хорошо описывает изменения термодинамических функций при образовании ВКС двухзарядными гидрофильными комплексами с двухзарядными анионами при  $a^0 = 0,3 \div 0,5$  нм. Ассоциаты трехзарядных гидрофильных катионов с двухзарядными анионами лишь приблизительно соответствуют этой модели. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении положительных значений изменений энтальпии с уменьшением заряда комплексного катиона (согласно теории, положительные значения энтальпии должны снижаться [23]) и практически не изменяются или немного увеличиваются положительные значения изменения энтропии (согласно теории, положительные значения изменений энтропии должны уменьшаться [23]). С теориями Бьеррума и Фуоса [106, 107], а также с концепцией Арланда [106, 107] совсем не согласуются изменения термодинамических функций при образовании ВКС гидрофобными катионами с двухзарядными анионами (см. табл. 7).

На основании практического постоянства изменений энтропии при образовании ВКС гидрофильными комплексными катионами с двухзарядными анионами и закономерного снижения стабильности ВКС при уменьшении заряда комплекса с ростом положительных значений изменений энтальпии в нескольких работах были предсказаны значения термодинамических функций для реакций образования ВКС в не исследованных пока системах [26, 45]. Проверка для некоторых систем показала, что предсказанные значения близки к определяемым на основе эксперимента.

Образование ВКС координационными соединениями кобальта(III), родия(III), хрома(III) и платины(IV) в концентрированных растворах электролитов при 298 К сопровождается изменениями изобарно-изотермических погенциалов в пределах  $\pm (2 \div 4)$  кДж/моль; изменения энтальпии и энтропии находятся в пределах  $\pm 40$  кДж/моль и  $\pm (80 \div 120)$  Дж/моль·К [49, 57, 69—77, 92—102]. Согласно [26], между значениями изменений энтальпии и энтропии в этих условиях имеется компенсационный эффект.

Недостаточное количество данных по термодинамике ВКС инертных координационных соединений переходных металлов в настоящее время не позволяет провести более широкие обобщения (особенно для полилигандных ВКС). Необходимо как увеличение объема информации, так и повышение точности и надежности экспериментальных данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973.
2. Beck M. T. Coord. Chem. Rev., 1968, v. 3, p. 91.
3. Миронов В. Е. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1102.
4. Bjerrum J. Adv. Chem. Series, 1967, № 62, p. 178.
5. Миронов В. Е. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 702.

6. Макашев Ю. А., Миронов В. Е. Термодинамика и структура комплексных и сверх-комплексных соединений. [Под ред. В. Е. Миронова. Л.: ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1969, с. 4.
7. Bjerrum J. Proc. III Symp. on Coordination Chemistry (Debrecen, 1970). Budapest: Acad. Kiado, 1971, v. 2, p. 9.
8. Илчева Л. Химия и индустрия (НРБ), 1972, т. 44, с. 29.
9. Beck M. T. Chemistry of Outer Sphere Complexes. Budapest: Acad. Kiado, 1972 (цит. по [1], с.345).
10. Taube H. Chem. Rev., 1950, v. 50, p. 69.
11. Макашев Ю. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979.
12. Larsson R. Rec. of Chem. Progress, 1970, v. 31, p. 171.
13. Libus Z., Maciejewski W. Roczn. Chem., 1976, v. 50, p. 1661.
14. Макашев Ю. А., Миронов В. Е. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 703.
15. Рязанцева Л. А., Антонов П. Г., Миронов В. Е. Ж. неорганической химии, 1969, т. 14, с. 3211.
16. Шуник А. Н., Новиков В. И., Замараев К. И. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 772.
17. Блохин В. В., Размыслова Л. И., Макашев Ю. А., Миронов В. Е. Там же, 1974, т. 48, с. 151.
18. Макашев Ю. А., Шалаевская М. И., Блохин В. В., Миронов В. Е. Там же, 1975, т. 49, с. 837.
19. Sillen L. G., Martell A. E. Stability Constants. London: Chem. Soc., 1964.
20. Sillen L. G., Martell A. E., Högfeldt E., Smith R. M. Stability Constants. London: Chem. Soc., 1971.
21. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
22. Розотти Ф. В кн.: Современная химия координационных соединений/Под ред. Дж. Льюиса, Р. Уилкинса. М.: Изд-во иностр. лит., 1967, с.28.
23. Anderegg G. Chimia, 1968, v. 22, p. 477.
24. Рабинович В. А. Материалы Всесоюз. симп. по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1971, с. 140.
25. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973, с. 35.
26. Пяртман А. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976.
27. Васильев В. П. Ж. неорганической химии, 1962, т. 7, с. 1788.
28. Васильев В. П., Ясинский Ф. М. Там же, 1978, т. 23, с. 579.
29. Громова Г. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1980.
30. Пяртман А. К., Софьин М. В., Миронов В. Е. Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 464.
31. Katayama S., Tamamushi R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 606.
32. Пяртман А. К., Колобов Н. П., Меркульева Л. Е., Миронов В. Е. Ж. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 1961.
33. Katayama S. Repts. Inst. Phys. and Chem. Res., 1977, v. 53, p. 212.
34. Burnett M. G. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2480.
35. Heck L. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 701.
36. Heck L. Ibid., 1971, v. 7, p. 709.
37. Kaneko H., Wada N. J. Solut. Chem., 1978, v. 7, p. 19.
38. Takahashi T., Koiso T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 1307.
39. Johansson L. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 3549.
40. Миронов В. Е., Пяртман А. К., Софьин М. В., Соловьев Ю. Б. Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 2141.
41. Burnett M. G. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2486.
42. Archer D. W., East D. A., Monk C. B. Ibid., 1965, p. 720.
43. Burnett M. G. Ibid., 1970, p. 2490.
44. Pethybridge A. S., Spiers D. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 64.
45. Обозова Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979.
46. Takahashi T., Kioso T., Tanaka N. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1974, p. 65.
47. Умова И. Е., Рутковский Ю. И., Миронов В. Е. В сб.: Комплексообразование в растворах и на твердых поверхностях. Л.: ЛГПИ им. Герцена, 1976, с. 48.
48. Takahashi T., Kioso T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 2784.
49. Никудина Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
50. Анашкина А. А., Рутковский Ю. И., Миронов В. Е. Ж. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 2314.
51. Машкова Г. И., Пяртман А. К., Миронов В. Е. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 547.
52. Пяртман А. К., Машкова Г. И., Миронов В. Е. Там же, 1979, т. 5, с. 410.
53. Громова Г. И., Пяртман А. К., Миронов В. Е. Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 3376.
54. Миронов В. Е., Блохин В. В., Колобов Н. П. и др. В сб.: Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1980, с. 130.
55. Громова Г. И., Пяртман А. К. В сб.: Современные проблемы неорганической химии, ч. II. Л.: НИИХ при ЛГУ, 1978, с. 41.
56. Казаченко Т. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГПИ им. Герцена, 1971.

57. *Казаченко Т. И., Бекман В. В., Миронов В. Е.* Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 1228.
58. *Пяртман А. К., Софьин М. В., Колобов Н. П., Миронов В. Е.* Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 1045.
59. *Рагулин Г. К.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГПИ им. Герцена, 1969.
60. *Любомирова К. Н.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1970.
61. *Миронов В. Е., Любомирова К. Н., Рагулин Г. К.* Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 416.
62. *Миронов В. Е., Пяртман А. К.* Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. «Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах». Иваново: МХТИ, 1980, т. 1, с. 176.
63. *Миронов В. Е., Шнурова Т. Е., Благовестов Н. К., Соловьев Ю. Б.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 403.
64. *Белеванцев В. И., Федоров В. А.* Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 638.
65. *Благовестов Н. К., Пяртман А. К., Соловьев Ю. Б., Миронов В. Е.* Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 809.
66. *Kibota E., Yokoï M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1425.
67. *Kibota E., Yokoï M.* Ibid., 1976, v. 49, p. 2674.
68. *Белеванцев В. И., Пещевецкий Б. И.* Исследование сложных равновесий в растворе. Наука: Новосибирск, 1978.
69. *Миронов В. Е., Рагулин Г. К., Умова И. Е., Соловьев Ю. Б., Михайлова В. П., Фан там Донг.* Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 257.
70. *Миронов В. Е., Соловьев Ю. Б., Фадеев В. М., Колобов Н. П.* Там же, 1972, т. 46, с. 1612.
71. *Миронов В. Е., Никулина Л. А., Колобов Н. П.* Там же, 1972, т. 46, с. 2395.
72. *Миронов В. Е., Рагулин Г. К., Соловьев Ю. Б., Фадеев В. М., Колобов Н. П.* Там же, 1973, т. 47, с. 530.
73. *Умова И. Е., Лобов Б. И., Рутковский Ю. И., Миронов В. Е.* Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 836.
74. *Миронов В. Е., Рагулин Г. К., Колобов Н. П., Фадеев В. М., Соловьев Ю. Б.* Ж. физ. химии, 1973, т. 6, с. 802.
75. *Миронов В. Е., Рагулин Г. К., Колобов Н. П., Фадеев В. М., Соловьев Ю. Б.* Там же, 1973, т. 47, с. 806.
76. *Комарова А. В., Пяртман А. К., Колобов Н. П., Миронов В. Е.* Там же, 1974, т. 48, с. 1035.
77. *Миронов В. Е., Михайлова В. П., Соловьев Ю. Б.* Там же, 1975, т. 49, с. 1298.
78. *Миронов В. Е., Колобов Н. П., Комарова А. В., Маврин И. Ф.* Там же, 1974, т. 48, с. 1675.
79. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Колобов Н. П., Симонов Е. Г., Фадеев В. М.* Там же, 1975, т. 49, с. 3090.
80. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Колобов Н. П., Симонов Е. Г.* Там же, 1975, т. 49, с. 3094.
81. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Симонов Е. Г.* Там же, 1976, т. 50, с. 1011.
82. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Колобов Н. П., Софьин М. В., Симонов Е. Г.* Там же, 1976, т. 50, с. 1416.
83. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Колобов Н. П.* Там же, 1976, т. 50, с. 1967.
84. *Миронов В. Е., Михайлова В. П., Соловьев Ю. Б.* Там же, 1976, т. 50, с. 3106.
85. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Колобов Н. П.* Там же, 1977, т. 51, с. 1801.
86. *Колобов Н. П., Обозова Л. А., Миронов В. Е.* Там же, 1977, т. 51, с. 289.
87. *Пяртман А. К., Миронов В. Е., Чугунникова М. А.* Деп. ВИНТИ № 2805-78 Деп.
88. *Обозова Л. А., Колобов Н. П., Соловьев Ю. Б., Миронов В. Е.* Деп. ОНИИТЕХИМ, № 1532/78 Деп.
89. *Обозова Л. А., Колобов Н. П., Миронов В. Е.* Деп. ОНИИТЕХИМ, № 1660/78 Деп.
90. *Пяртман А. К., Миронов В. Е., Чугунникова М. А.* Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 114.
91. *Миронов В. Е., Пяртман А. К., Соловьев Ю. Б., Иванкова В. П., Благовестов Н. К.* Там же, 1980, т. 6, с. 542.
92. *Чугунникова М. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976.
93. *Пяртман А. К., Миронов В. Е.* Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 757.
94. *Пяртман А. К., Миронов В. Е.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, т. 23, с. 1197.
95. *Меркульева Л. Е.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
96. *Фадеев В. М.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
97. *Соловьев Ю. Б.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
98. *Фан там Донг.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
99. *Комарова А. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГПИ им. Герцена, 1971.
100. *Миронов В. Е., Рагулин Г. К.* Термодинамические и термохимические константы. М.: Наука, 1970, с. 52.
101. *Миронов В. Е., Чугунникова М. А., Пяртман А. К., Колобов Н. П.* Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 2428.

102. Рагулин Г. К., Миронов В. Е. В сб.: Термодинамика и структура комплексных и сверхкомплексных соединений. Л.: ЛГПИ им. Герцена, 1969, с. 58.
103. Миронов В. Е., Колобов Н. П., Фан там Донг, Фадеев В. М. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2249.
104. Миронов В. Е., Колобов Н. П., Фадеев В. М., Фан там Донг. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 1717.
105. Колобов Н. П., Миронов В. Е., Любомирова К. Н., Пяртман А. К. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 1047.
106. Ahrland S. Proc. III Symp. on Coordination Chemistry (Debrecen, 1970). Budapest: Acad. Kiado, 1970, v. 1, p. 13.
107. Ahrland S. Coord. Chem. Rev., 1972, v. 8, p. 21.
108. Taube H., Posey F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1463.
109. Nakahara M., Shimizu K., Osugi J. Rev. Phys. Chem. Japan, 1970, v. 40, p. 12.
110. Posey F. A., Taube H. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 15.
111. Ilcheva L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 1369.
112. De M. K., Dutta R. L. J. Indian Chem. Soc., 1975, v. 52, p. 67.
113. Федоров В. А., Самсонова Н. П., Миронов В. Е. Термодинамика и структура комплексных и сверхкомплексных соединений/Под ред. В. Е. Миронова. Л.: ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1969, с. 110.
114. Миронов В. Е., Пяртман А. К. Состояние ионов редких металлов в водных растворах. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.
115. Naik N. C., Nanda R. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 3793.
116. Naik N. C., Nanda R. K. J. Indian Chem. Soc., 1976, v. 14A, p. 78.
117. Dash A. C., Ray N. Indian J. Chem., 1975, v. 52, p. 1169.
118. Poen C. K., To A. W. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1277.
119. Dash A. C., Dash M. C. J. Coord. Chem., 1976, v. 6, p. 1.
120. Ramasami T., Taylor R. S., Sykes A. G. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 2318.
121. Китайгородский А. Н., Некипелов В. П., Захарьев К. И. Тезисы докл. I Всесоюз. совещ. по проблемам сольватации и комплексобразования в растворах. Иваново: ИХТИ, 1977.
122. Iwamoto E., Yamamoto M., Yamamoto Y. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1974, v. 10, p. 1069.
123. Diamond R. M. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 2513.
124. Ahrland S. Coord. Chem. Rev., 1972, v. 8, p. 21.
125. Иванкова В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975.
126. Пяртман А. К., Миронов В. Е., Софьин М. В., Чугунникова М. А. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 923.
127. Миронов В. Е., Пяртман А. К., Соловьев Ю. Б., Иванкова В. П., Софьин М. В. Там же, 1980, т. 6, с. 1233.
128. Пяртман А. К., Миронов В. Е., Чугунникова М. А. Там же, 1980, т. 6, с. 114.
129. Пяртман А. К., Благовестов Н. К., Шнурова Т. Е., Миронов В. Е. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1979, т. 22, с. 759.
130. Миронов В. Е., Пяртман А. К., Благовестов Н. К., Шнурова Т. Е. Там же, 1979, т. 22, с. 1008.
131. Пяртман А. К., Софьин М. В., Громова Г. И., Миронов В. Е. Тезисы докл. XI Всесоюз. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Л.: Химия, 1979, с. 109.
132. Миронов В. Е., Колобов Н. П., Пяртман А. К., Громова Г. И., Обозова Л. А., Софьин М. В., Соловьев Ю. Б. Тезисы докл. XIII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. М., 1978, с. 265.
133. Johansson L. Chem. Scripta, 1976, v. 9, p. 30.
134. Johansson L. Ibid., 1976, v. 10, p. 72.
135. Китайгородский А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МФТИ, 1978.
136. Китайгородский А. И., Некипелов В. И. Тр. Моск. физ.-техн. ин-та, Серия общ. молекулярн. физики, 1978, № 10, с. 177.
137. Миронов В. Е., Пяртман А. К., Машкова Г. И. Ж. неорг. химии, 1978, т. 22, с. 258.
138. Синицын Н. М., Светлов А. А. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 1381.
139. Larson J. W. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 3392.
140. Latimer W. M., Jolly W. L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1548.
141. Васильев В. П. В сб.: Материалы Всесоюз. симп. по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов, Иваново, ИХТИ, 1971, с. 38.
142. Крестов Г. А., Куракина Г. И. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 73.
143. Bjerrum N. Kgl. Danske Videnskab., 1926, v. 7, № 9.
144. Fuoss R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5059.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета