

УДК 541.11 ÷ 541.49

© 1991 г.

ОБРАЗОВАНИЕ СЛАБЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ*Миронов В. Е., Федоров В. А., Исаев И. Д.*

Обсуждены современные подходы к определению состава и ступенчатых констант устойчивости слабых комплексов ($K_n = 0,1-5,0$) металлов с ионными и молекулярными лигандами в водных растворах. Рассмотрены трудности однозначного отделения эффектов среды от эффектов ближнего специфического взаимодействия, описываемого константами равновесий, и вытекающая отсюда ненадежность даже критически отобранных низких значений констант образования. Линейные зависимости алгебраических сумм логарифмов коэффициентов активности компонентов исследуемых равновесий от концентраций лигандов, стандартные изотермы, либо измерения свойств всех компонентов равновесий комплексобразования рекомендовано использовать для разделения дальних и слабых ближних взаимодействий.

Библиография — 130 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1128
II. Стандартизация условий изучения слабого комплексобразования в водных растворах	1131
III. Классификация методов экспериментального изучения	1138
IV. Комплексы с молекулярными лигандами	1140
V. Ацидокомплексы	1145
VI. Заключение	1151

I. ВВЕДЕНИЕ

Большинство процессов природы, аналитической химии и химической технологии протекает в водных растворах. Многие особенности таких процессов определяются слабыми ион-ионными и ион-молекулярными взаимодействиями, приводящими к формированию малоустойчивых комплексных соединений. Эти комплексы образуются и распадаются по быстрым реакциям, следовательно, их многие свойства определяются значениями термодинамических функций. Наиболее важными термодинамическими параметрами комплексов в растворах являются константы равновесий процессов их образования.

Определение состава и констант устойчивости комплексов в растворах является одной из проблем физико-химического анализа [1] и лежит в основе химической теории растворов [2], которая связывает свойства раствора с его составом. Раствор рассматривается в этой теории как система, где между исходными компонентами и продуктами их химического взаимодействия существуют равновесия, подчиняющиеся закону действия масс. Однако при образовании в водных растворах слабых комплексов эффект специфического взаимодействия трудно отделить от эффекта влияния изменяющейся по составу водно-солевой среды.

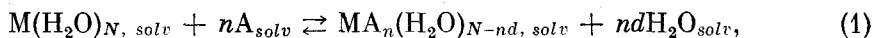
В современных справочниках [3—6] собраны значения термодинамических функций для реакций формирования большего числа слабых комплексов. Катионы металлов M^{z+} с $z = 1 \div 4$ обычно выполняют роль координационных центров рассматриваемых соединений, а полярные

молекулы А или анионы A^{z-} с $z = 1 \div 3$ выступают в качестве лигандов. Анализ справочных данных [6] и оригинальных исследований (цитируемых ниже) свидетельствует о том, что современная информация по термодинамике слабого комплексообразования и даже о составе слабых комплексов в водных растворах весьма противоречива. Сомнительны даже многие критически отобранные [5] значения ступенчатых констант устойчивости слабых комплексов, например $TiNH_3^+$ что рассмотрено в гл. IV настоящего обзора.

За последние двадцать лет вновь возрос интерес к термодинамике слабого комплексообразования металлов. Большую роль в этом сыграли многочисленные исследования внешнесферной ассоциации [7—11], детальное изучение неводных растворов [12, 13] и развитие теории гомогенного катализа [9]. Повышению уровня изучения слабого комплексообразования способствовало применение радиоволновой спектроскопии и вычислительной техники [14, 15], а также использование метода измерения активности индивидуальных ионов [16].

Значительное число новых исследований [17—26] выполнено для уточнения информации по термодинамике многократно изученных комплексов низкой стабильности. Бьеррум обсудил [27, 28] предельные возможности оценки малых констант устойчивости ассоциатов в водных растворах. Недавно вспыхнула дискуссия [26, 29, 30] относительно надежности и точности определения ступенчатых констант образования слабых комплексов $CuCl_n^{2-n}$ с $n = 1 \div 4$. Появились работы [31—40], в которых состав слабых ассоциатов рекомендовано определять при учете неидеальности водных растворов с высокими (0,5—4,0) и постоянными по величинам ионными силами. Предложено [41—43] новое стандартное состояние (изопиестические растворы) для изучения слабого комплексообразования. Расширены возможности количественного изучения слабых аммиакатов металлов [25, 44—47]. Аналогичный подход распространен [48—50] на другие ион-молекулярные комплексы низкой устойчивости. Обобщены и проанализированы [51—53] многочисленные значения свободных энергий переноса ионов из воды в неводные с смешанные растворители. Продемонстрирована практическая роль термодинамических функций индивидуальных ионов [54—56].

Процессы наиболее распространенного одноцентрового комплексообразования ионов металлов (М) с лигандами (А) в водных растворах на современном уровне развития химии представляют уравнениями реакций:



где N — предельное координационное число по теории Вернера, а d — число молекул воды, вытесняемых одним лигандом А из гидратной оболочки центрального катиона М. Заряд ионов в уравнении (1) и при возможности в нижеследующем тексте опущен для простоты написания. Символы «solv» у реагентов равновесия (1) указывают, что последние в определенном порядке взаимодействуют со всеми остальными компонентами раствора и, в первую очередь, с молекулами растворителя (воды), а также с ионами фона и избытком лигандов. Однако эти взаимодействия с целью упрощения трактовки свойств системы не включены в уравнение (1). Их часто называют неспецифическими и относят к эффекту среды или к изменениям коэффициентов активности [57].

Константы равновесий (β_n^0) типа (1) для любого стандартного состояния, что отмечает символ «0», выражаются соотношением:

$$\beta_n^0 = \frac{[MA_n(H_2O)_{N-nd}][H_2O]^{nd}}{[M(H_2O)_N][A]^n} \cdot \frac{y_{MA_n(H_2O)_{N-nd}} y_{H_2O}^{nd}}{y_{M(H_2O)_N} y_A^n} = \beta_n \left(\prod_i y_i^{\nu_i} \right)_n, \quad (2)$$

где квадратные скобки и y_i означают равновесные концентрации и коэффициенты активности реагентов i , β_n — произведение концентраций или функция равновесия (но не константа! [1]), а ν — стехиометрические коэффициенты. Значения β_n в равенствах типа (2) остаются константами только при постоянных понятиях о реагентах и эффекте среды, включенном в символ «soln» либо в значения y_i . Величины β_n^0 стандартизованы температурой, давлением и избранной за стандарт средой с $I = 0$, $I = \text{const}$ и н т. д. (I — ионная сила).

Выбор любого стандартного состояния для изучения слабых комплексов в водных растворах не позволяет сохранить постоянство коэффициентов активности, входящих в соотношение (2). Их изменения необходимо учитывать при определении значений n и β_n^0 равновесий типа (1) по диаграммам «свойство — состав», ибо значения величин β_n и $\left(\prod_i y_i^{\nu_i}\right)_n$ часто соизмеримы при низкой стабильности ассоциатов.

Определение состава и констант образования слабых комплексов в растворах с применением термодинамики обратимых процессов имеет ограничение по энергии [7, с. 196]. В первом приближении за его величину можно взять энергию теплового движения молекул растворителя, т. е. воды, ибо комплексообразование по реакции (1) рассматривается в водной среде. Энергия теплового движения молекул растворителя минимальна в модели идеального газа. Он определяется величиной $1,5 RT$ и при температуре 298 К составляет 3,7 кДж/моль. Энергия теплового движения молекул воды в воде соизмерима с прочностью водородной связи и приблизительно равна 20 кДж/моль. Считая величины указанных энергий (3,7 и 20 кДж/моль) равными изменению энергии Гиббса (ΔG_n^0) (точнее их сравнивать с изменениями энтальпии) при ступенчатом протекании реакции (1), из соотношения:

$$\Delta G_n^0 = -RT \ln^{\nu} K_n^0 \quad (3)$$

где ${}^{\nu}K_n^0$ — унитарные ступенчатые константы равновесия (1), получаем значения $\lg {}^{\nu}K_n^0$ при $T = 298$ К, лежащими в пределах 0,7–3,5, если d в соотношении (2) равно единице, а $[H_2O] = 55,5$ М. Отсюда следует, что энергетическому уровню теплового движения молекул растворителя в модели идеального газа и молекул воды при указанных условиях соответствуют величины кратических ступенчатых констант устойчивости, изменяющиеся приблизительно от 0,1 до 50. В этих пределах лежат табличные значения [3–6] ступенчатых констант устойчивости слабых комплексов. Значения ступенчатых констант устойчивости ниже 0,1, которые часто приводятся в справочниках [3–6], нельзя считать достаточным доказательством образования комплексов, что подчеркивает Крестов [58] и другие исследователи. В системах с $K_n \leq 0,1$ требуются особые дополнительные обоснования наличия специфических взаимодействий. При отсутствии этих обоснований измеряемые эффекты, по-видимому, нецелесообразно отделять от изменения коэффициентов активности.

Введение понятия о константе образования комплекса всегда предполагает наличие в растворе исходных реагентов и молекул комплекса, находящихся на каком-то среднестатистическом расстоянии между собой. Указанное положение возможно в том случае, если потенциальные энергии ассоциатов в зависимости от расстояния между М и А при реакции (1) представляются дельтаобразными зависимостями и существует вероятность только раздельного нахождения реагентов в ассоциированном и диссоциированном состояниях при практически нулевой вероятности промежуточных вариантов. Однако для широкого диапазона концентраций электролитов такая ситуация не реализуется — например когда ионы обладают электронной структурой благородных газов. Для подобных си-

стем не следует определять низкие значения констант образования комплексов, ибо такие константы, по мнению Кесслера (см., например, [59, с. 7]), не имеют определенного физического смысла.

Настоящая статья написана с целью критического рассмотрения современных подходов к определению состава и констант устойчивости слабых комплексов металлов с ионными и молекулярными лигандами в водных растворах, анализа ряда достоверных данных по термодинамике слабого комплексообразования, а также для формулировки некоторых рекомендаций для новых исследований слабых взаимодействий в водных растворах.

II. СТАНДАРТИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗУЧЕНИЯ СЛАБОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Связь химического потенциала (μ_i) компонента i с его общими (c_i) и равновесными ($[i]$) концентрациями в реальном растворе при постоянстве температуры и давления можно выразить уравнениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i y_i^* = \mu_i^0 + RT \ln [i] y_i, \quad (4)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT (\ln c_i + \sum_x b_{i,x}^* c_i^x) = \mu_i^0 + RT (\ln [i] + \sum_x b_{i,x} [i]^x) \quad (5)$$

где μ_i^0 — стандартные химические потенциалы, а $b_{i,x}^*$ или $b_{i,x}$ — виртуальные коэффициенты, значения которых не зависят от c_i или $[i]$. Отличия между y_i^* и y_i , а также $b_{i,x}^*$ и $b_{i,x}$ состоят в том, что коэффициенты со звездочкой передают отклонения в поведении всех реагентов, содержащих i , от идеального, а коэффициенты без символа «*» выражают аналогичное свойство только условно свободных частиц i_{solv} , составляющих систему (1). Если в рассматриваемой системе нет химического взаимодействия, например по уравнению реакции (1), то $c_i = [i]$, $y_i^* = y_i$ и $b_{i,x}^* = b_{i,x}$. В любом выбираемом произвольно стандартном состоянии для компонента i имеем $c_i = [i] = 1$ и $y_i^* = y_i = 1$, хотя часто используют допущение, что $y_i^* = y_i \rightarrow 1$ при $c_i \rightarrow 0$.

Логарифмические функции концентраций входят в равенства (4) и (5); по этой причине реальные растворы с $c_i \rightarrow 0$ не могут быть выбраны в качестве стандартного состояния, ибо при $c_i \rightarrow 0$ значения $\mu_i \rightarrow -\infty$. Гипотетические 1,0 М или 1,0 *m* (М и *m* — молярность и моляльность) растворы, обладающие свойствами бесконечно разбавленных, обычно служат стандартным состоянием для определения термодинамических функций реакции комплексообразования. Выбор в качестве растворителя воды, водно-солевого раствора с постоянной ионной силой или с постоянной молярностью, а также любого смешанного растворителя изменяет только точку отсчета избыточных термодинамических функций или факторы, включенные в символ «*solv*» в уравнении (1). Необходимым требованием к стандартному состоянию является неизменность этих факторов, т. е. постоянство понятия «*solv*» и постоянство величины y_i . Следует подчеркнуть, что вода является полноправным реагентом равновесия (1) и ее концентрацию, которая сильно меняется при изучении слабых комплексов, целесообразно выражать в той же концентрационной шкале, какая использована для других реагентов (при изучении комплексов в растворах обычно используют шкалу молярности), а не в обычно применяемой шкале мольной доли. При использовании последней некорректно вычислять ΔG_n^0 по уравнению (3) [60].

Из равенств (4) и (5) вытекает, что связь двух способов учета неидеальности поведения реагентов i определяется соотношениями:

$$\ln y_i^* = \sum_x b_{i,x}^* c_i^x, \quad (6)$$

$$\ln y_i = \sum_x b_{i,x} [i]^x, \quad (7)$$

из которых первое относится к системе с комплексообразованием, параметры которого включены в значения $\ln y_i^*$ или в $\sum_x b_{i,x}^* c_i^*$.

Измеримые количества слабых комплексов образуются только при высоких ($>0,1-0,5$ М) концентрациях М и А или одного из этих веществ. Большинство исследований слабых взаимодействий до сих пор проводилось [3—6] при микроконцентрациях М (при $c_M \leq 1 \cdot 10^{-2}$ М) и широких вариациях c_A . Комплексообразование обычно изучалось в водных растворах с переменными (от $1 \cdot 10^{-2}$ до 15 М) или постоянными по величине (0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0) ионными силами, поддерживаемыми инертными электролитами. В качестве последних наиболее часто использовали перхлорат натрия и нитрат аммония.

Широкие вариации концентраций c_A либо c_M , необходимые для исследования слабых комплексов, при любом выборе стандартного состояния изменяют значения факторов, включаемых в символы «*solv*» равновесия типа (1) или дающих вклад в коэффициенты активности соотношения (2). Учет таких изменений необходим при расчетах n и β_n^0 .

Логарифмируя соотношение (2), получаем:

$$\lg \beta_n^0 = \lg \beta_n + \lg y_{MA_n} + nd \lg y_{H_2O} - \lg y_M - n \lg y_A = \lg \beta_n + \Delta (v_i \lg y_i)_n, \quad (8)$$

где символ Δ означает алгебраическую сумму. Подстановка обобщенного равенства (7) в (8) дает:

$$\lg \beta_n^0 = \lg \beta_n + \Delta (2,303 v_i \sum_x b_{i,x} [i]^x)_n. \quad (9)$$

Применение уравнения (9) к полуидеальным растворам [61—63], т. е. ограничение суммы в соотношении (7) значениями $b_{i,1}$, приводит к уравнению:

$$\lg \beta_n^0 = \lg \beta_n + \Delta (2,303 v_i b_{i,1})_n [i]. \quad (10)$$

Если изменение состава исследуемого раствора происходит только в отношении концентрации лиганда А, то выражение (10) упрощается и принимает следующий вид:

$$\lg \beta_n^0 = \lg \beta_n + \lambda_n [A], \quad (11)$$

где λ_n — алгебраическая сумма $b_{i,1}$ с учетом стехиометрических коэффициентов v_i .

Потенциометрические исследования равновесия:



где HAc — уксусная кислота, в 3,0 М водных растворах Na(Cl \rightarrow Ac) с хроматографическим определением коэффициентов активности молекул уксусной кислоты позволили оценить [32] вклады неидеальности поведения всех реагентов с изменением солевого состава среды. Из данных табл. 1 видно, что замены хлорид-ионов на ацетат-ионы в максимальной мере (по сравнению с другими реагентами) увеличивают коэффициенты активности гидроксид-ионов, но при этом заметно возрастают коэффициенты активности ацетат-ионов и существенно снижаются y_{HAc} . В то же время алгебраическая сумма логарифмов коэффициентов активности реагентов ($\Delta \lg y_i$) равновесия (12), т. е.

$$\Delta \lg y_i = \lg y_{OH^-} + \lg y_{HAc} - \lg y_{Ac^-} \quad (13)$$

меняется значительно меньше, чем коэффициенты активности любого отдельного реагента. При этом отношение $\Delta \lg y_i / c_{Ac^-}$ остается практически постоянным и составляет $0,07 \pm 0,01$ при всех концентрациях хлорид- и ацетат-ионов.

Логарифмы коэффициентов активности реагентов равновесия (12)
в 3,0 М растворах Na(Cl → Ac) при 298 K

c_{Ac^-} , М	$\lg y_{OH^-}$	$\lg y_{Ac^-}$	$-\lg y_{HAc}$	$-\lg y_i$ по (13)	$-\lambda_1 = \Delta \lg y_i / c_{Ac^-}$
0,5	0,07	0,04	0,07	0,04	0,08
1,0	0,14	0,08	0,13	0,07	0,07
2,0	0,30	0,20	0,24	0,14	0,07
3,0	0,45	0,30	0,33	0,18	0,06

Расчеты показывают [31], что значение β_1 , приблизительно равное единице, изменяется почти на 100%, если λ_1 в уравнении (11) составляет только $\sim 0,2$, как во многих смесях 1,1-электролитов с $I = \text{const}$. Отсюда ясно, что при изучении слабых ацидокомплексов в водных растворах с $I = \text{const}$ необходимо определять как β_n , так и λ_n уравнения (11).

Изучение поведения неэлектролитов в водных растворах большинства неорганических солей с переменными и постоянными ионными силами давно [61] привело к уравнению:

$$\lg y_i = \sum_j b_{i,j}^* c_j, \quad (14)$$

где значения постоянных или констант Сеченова $b_{i,j}^*$ зависят только от природы неэлектролита i и ионов j . Соотношение (14) справедливо для всех систем без сильных взаимодействий между молекулами i и ионами j .

Значения коэффициентов активности ионов i в широком диапазоне ионных сил выражает равенство:

$$\lg y_i = -Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + B\bar{a}\sqrt{I}) + b_i^* I, \quad (15)$$

где A и B — теоретически вычисляемые постоянные теории Дебая — Хюккеля, \bar{a} — условный радиус иона, а b_i^* — второй вириальный коэффициент. Первый член правой части уравнения (15) постоянен при $I = \text{const}$, если допустить неизменным значение \bar{a} . По аналогии с (14) предлагают делать допущение [33], что коэффициенты активности ионов при постоянных по величине, но переменных по составу ионных силах, описываются уравнением:

$$\lg y_i = F_i(I) + \sum_j b_{i,j}^* c_j, \quad (16)$$

в котором $F_i(I)$ — характеристические постоянные функции иона i , независимые от природы ионов j .

Применимость уравнения (16) к смесям 1,1-электролитов с постоянной молярностью и моляльностью подтверждалась многократно [18, 19, 31]. Для смесей 1,2- и 2,1-электролитов типа сульфата натрия или хлорида бария равенство (16) часто справедливо при постоянных по величине суммах молярных концентраций [33], но не при постоянных I .

Модель полудиальных растворов на протяжении многих лет успешно использовалась [23, 64] при изучении хлоридных комплексов меди (II), кобальта(II), железа(III) и других слабых ацидоассоциатов, формирующихся под действием катионов М в 3—12 М растворах соляной кислоты, хлоридов лития, магния, кальция или в подобных растворах [26] с переменными ионными силами. Поправки на изменения коэффициентов активности в таких растворах вводились через усредненные параметры системы (y_{cp}), выражаемые соотношением:

$$\lg y_{cp} = a + b c_{Cl^-} \quad (17)$$

где a и b — константы для определенной солевой среды с переменной ионной силой. Аналогия способов учета неидеальности растворов с постоянными по величине I , равными 0,5—6,0, и при переменных $I \geq 3$ ясно видна из сопоставления уравнений (16) и (17).

Необходимость учета изменений коэффициентов активности ионов Cd^{2+} в 3,0N водных растворах смесей сульфата и перхлората натрия вытекала еще из старых исследований сульфатных комплексов кадмия [65]. Установлено, что измеряемые активности сульфат-ионов объясняются гипотезой об образовании только комплексов CdSO_4 с константой устойчивости 7 ± 2 ; в то же время значения активности катиона кадмия для тех же растворов передает гипотеза о формировании $\text{Cd}(\text{SO}_4)_n^{2-n}$ с β_n , равными 8 ± 1 , 10 и 110, при $n = 1, 2$ и 3 соответственно.

Мак Кей [66] поставил под сомнение небольшие значения термодинамических функций комплексов, стандартизованные растворами с высокими и постоянными по величинам ионными силами, сразу после появления первого издания справочника по константам устойчивости [3], Питцер и Бревнер (см. [67]) еще в 1961 г. указывали, что растворы с высокими и постоянными по величине значениями I нет смысла использовать для изучения слабых ацидокомплексов, так как коэффициенты Харнеда при $I = \text{const} = 0,1\text{--}3,0$ приблизительно постоянны.

Кульба и Миронов в 1963 г. отмечали [68], что значения n и β_n слабых ацидокомплексов TLA_n^{1-n} с $n > 1$, где $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$, являются условными термодинамическими параметрами, включающими как близкое специфическое взаимодействие TL^+ с A^- , так и изменения коэффициентов активности ионов, реагирующих в 3,0 или 4,0 М водных растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$. Показано [31], что изменения состава большинства 1,1-электролитных растворов с $I = \text{const}$ позволяют определять ступенчатые константы устойчивости ацидокомплексов, равные ~ 10 , с ошибкой не менее 10% без учета непостоянства коэффициентов активности, причем величина этой ошибки увеличивается со снижением K_n .

Соотношение (11) для детального изучения слабого многоступенчатого ацидокомплексобразования первым использовал Вирлинг [34, 69]. Он изучал хлоридные и бромидные комплексы свинца(II) в 4,0 М водных растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$, где $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, с полной заменой перхлорат-ионов на галогенид-ионы. Методы потенциометрии, растворимости и спектрофотометрии лежали в основе этих исследований. К сожалению, в этих работах нет математического анализа достоверности одновременного расчета β_n^0 и λ_n на основе уравнения (11). В работе [40] была подтверждена необходимость анализа разных гипотез образования слабых ацидокомплексов, определяя β_n и λ_n в водных растворах с высокими постоянными по величине ионными силами. Такой вывод был сделан, исходя из применимости к растворам с постоянными молярностями и молярностями правила Харнеда с одним вириальным коэффициентом α' в общем уравнении:

$$\lg y_{\pm}^{(I+II)} = \lg y_{\pm}^{(I)} - \alpha' c_{II} - \alpha'' c_{II}^2 \quad (1)$$

где $y_{\pm}^{(I+II)}$ и $y_{\pm}^{(I)}$ — средние ионные коэффициенты активности в смесях электролитов $I + II$ с $I = \text{const}$ и в чистом электролите I с той же ионной силой, c_{II} — концентрация электролита II в смеси, а α' и α'' — коэффициенты Харнеда, причем обычно $\alpha' \gg \alpha''$. Однако ограниченная применимость правила Харнеда общеизвестна [70, 71]. В то же время соотношение (11) справедливо для многих водно-солевых систем. Это противоречие объясняется тем, что λ_n является алгебраической суммой харнедовских коэффициентов. Высокие значения последних, как и квадратичные по c_{II} члены, нивелируются в этой сумме, судя по данным табл. 1. Важно,

Значения коэффициентов λ_1 (точность $\pm 20\%$) в уравнении (11)
[36, 39, 73] для моноперхлоратных комплексов
трис-(фенантролин)железа (II)

Соли фона	λ_1 при				$a_{H_2O} = 0,99$
	$I=0,25$	$I=0,75$	$N=0,25$	$M=0,25$	
Na(F \rightarrow 0,5SO ₄)	3,9	2,7 *	2,6	1,5	1,8
Na(Cl \rightarrow 0,5SO ₄)	3,6	—	2,7	1,5	1,6
Na(F \rightarrow Cl)	—	0,1	—	—	—
Na(F \rightarrow CH ₃ COO)	—	0,9	—	—	—
(Na ₂ \rightarrow Li ₂)SO ₄	—	0,35	—	—	—

* При $N=0,75$.

Таблица 3

Значения λ_n уравнения (11) при $I=\text{const}$ и $T=298$ К [78, 79]

Реакция	I	Соль среды	$\lambda_n \pm \sigma$
H ⁺ + Ac ⁻ \rightarrow HAc	1,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Cl)	0,081 \pm 0,005
	2,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Cl)	0,082 \pm 0,002
	4,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Cl)	0,069 \pm 0,004
	1,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Br)	0,027 \pm 0,007
	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Br)	0,036 \pm 0,005
	1,0	Na(ClO ₄ \rightarrow I)	-0,022 \pm 0,009
	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow I)	-0,021 \pm 0,003
	6,0	Na(ClO ₄ \rightarrow I)	-0,015 \pm 0,03
	1,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,072 \pm 0,007
	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,087 \pm 0,004
	3,0	(Na \rightarrow Li)ClO ₄	0,068 \pm 0,003
	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Cl)	0,070 \pm 0,003
H ⁺ + HCOO ⁻ \rightarrow HCOOH	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Br)	0,023 \pm 0,003
	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,076 \pm 0,003
	2,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,073 \pm 0,03
H ⁺ + Cit ³⁻ \rightleftharpoons HCit ²⁻ *	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,06 \pm 0,01
H ⁺ + Cit ³⁻ \rightleftharpoons HCit ²⁻	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,10 \pm 0,01
2H ⁺ + HCit ²⁻ \rightleftharpoons H ₃ Cit	2,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,075 \pm 0,005
H ⁺ + OH ⁻ \rightleftharpoons H ₂ O	3,0	Na(ClO ₄ \rightarrow Cl)	0,075 \pm 0,003
H ⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ \rightleftharpoons HC ₂ O ₄ ⁻	3,0	Na(Cl ₄ \rightarrow Cl)	0,14 \pm 0,02
2H ⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ \rightleftharpoons H ₂ C ₂ O ₄	0,5	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,016
H ⁺ + NH ₃ \rightleftharpoons NH ₄ ⁺	1,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	-0,013
	2,0	Na(ClO ₄ \rightarrow NO ₃)	0,017

* Cit³⁻ — цитрат-ион.

что соотношение (11) часто применимо для растворов с переменными ионными силами, как следствие подчинения этих систем правилу Сторонкина — Лагунова [72]. Отмечено [40], что значения λ_n в уравнении (11) так же, как и $\lg y_{\pm}$, могут быть расчленены на составляющие для индивидуальных ионов. В то же время точные расчеты λ_n по средним ионным коэффициентам активности возможны далеко не всегда, а коэффициенты Харнеда для индивидуальных ионов весьма полезны при оценке эффектов неидеальности.

Значения λ_1 для уравнений типа (11) определяли [36, 73] при изучении растворов с микроконцентрациями моноперхлоратных внешнесферных комплексов *трис*-(фенантролин)железа(II), поддерживая постоянными ионную силу (I), нормальность (N) и молярность (M) смесями двух солей, а также при постоянной активности воды (a_{H_2O}). Оказалось (табл. 2),

что замена постоянных параметров по ряду: $I, N, M \approx a_{\text{H}_2\text{O}}$ существенно снижает значение λ_1 , т. е. уменьшает эффект неидеальности. Мало влияло на значение λ_1 изменение величины I или N в пределах 0,25—0,75, однако ни один из указанных способов стандартизации условий изучения слабых перхлоратных комплексов не обеспечивал постоянства коэффициентов активности. Замены $\text{Na}(\text{F} \rightarrow \text{Cl})$, $\text{Na}(\text{F} \rightarrow \text{Ac})$ и $(\text{Na}_2 \rightarrow \text{Li}_2)\text{SO}_4$, т. е. одного однозарядного на другой однозарядный ион, слабо влияли на λ_1 , в то же время замены фторид- или хлорид-ионов на двухзарядные сульфат-ионы оказывали существенное влияние.

Установлено [74—79], что коэффициенты λ_1 остаются практически постоянными для равновесий образования микроколичеств ассоциатов H^+ с A^{z-} и некоторых ацидокомплексов металлов в смесях NaClO_4 с NaCl , NaBr , NaI , NaNO_3 , LiClO_4 при постоянных значениях I , равных 0,5; 1,0; 2,0; 3,0, 4,0 и даже 6,0 (табл. 3). Постоянство λ_1 сохраняется и для 3,0 М растворов $\text{Na}(\text{Cl} \rightarrow \text{Ac})$ [32], в которых протонируется 0,1—3,0 М ацетат-иона (Ac^-), т. е. процесс идет в условиях ионной самосреды (см. табл. 1).

Чтобы снизить значения коэффициентов λ_1 , входящих в уравнение (11), сформулированы рекомендации [80] по рациональному подбору электролитов при изучении слабых ацидокомплексов. Согласно этим рекомендациям, различие логарифмов средних ионных коэффициентов активности ($\Delta \lg y_{\pm}$) и активности воды (или осмотических коэффициентов) в растворах инертного электролита ВХ и соли-поставщика лиганда ВА должно быть минимальным. Анализ параметров:

$$\Delta \lg y_{\pm} = (\lg y_{\pm \text{ВХ}} - \lg y_{\pm \text{ВА}}) m^{-1}, \quad (19)$$

$$\Delta \varphi = (\varphi_{\text{ВХ}} - \varphi_{\text{ВА}}) m^{-1}, \quad (20)$$

где m — моляльность, а φ — осмотические коэффициенты, показывает [63, 70, 71], что при $\Delta \lg y_{\pm}$ и $\Delta \varphi$, стремящихся к нулю, микрокомпоненты равновесий типа (1) в смесях ВХ + ВА минимально меняют коэффициенты активности. Например, такие изменения наблюдаются для уксусной кислоты (табл. 3), а также для хлоридных комплексов таллия(I) [24] и свинца(II) [81] в изопиестических растворах $\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$, которые близки к изомолярным.

Киргинцев [82] и Рязанов предложили [41—43] изопиестические растворы смесей ВХ с ВА в качестве нового стандартного состояния, при использовании которого весь экспериментальный эффект рекомендуют включать в термодинамические функции равновесия (1). При таком допущении не учитывают различия между следующими параметрами:

$$\Delta \lg y_{\pm} = (\lg y_{\pm \text{MX}_z} - \lg y_{\pm \text{ВХ}}) m^{-1}, \quad (21)$$

$$\Delta \lg y_{\pm}'' = (\lg y_{\pm \text{MX}_z} - \lg y_{\pm \text{ВА}}) m^{-1} \quad (22)$$

и, главное, пренебрегают разной степенью ассоциации ионов в смесях солей ВХ и ВА, вносящей заметный вклад даже в свойства 1,0 М растворов $\text{Na}(\text{Cl} \rightarrow \text{F})$ [83] из-за разной прочности ионных пар $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x\text{Cl}^-$ и $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x\text{F}^-$.

Следует отметить оригинальное предложение [84, 85] чисто химического подхода к сложным неидеальным растворам — на основе учета образования сольватов и трансформационных распределений. Неидеальность таких растворов учитывается через представления об идеальном растворе континуального множества сольватов. Однако указанный способ учета неидеальности пока не прошел необходимой проверки на достаточном количестве конкретных примеров, как и перспективная унифицированная концепция, в рамках которой в качестве характеристики неидеальности растворов используются приведенные коэффициенты активности ионов [86].

В большом числе систем величины λ_n уравнения (11) оставались практически константами при изменении значений постоянных ионных сил в пределах 0,5—4,0 (табл. 3). Указанное постоянство λ_n неоднократно показано на примерах поведения слабых кислот в смесях двух электролитов. Определение λ_n для реакции ступенчатой протонизации анионов



проводилось для систем с $z = -1, -2$ и -3 . Исходя из постоянства λ_n при постоянных значениях I , лежащих в пределах 0,5—4,0, разработана методика отделения эффекта среды от эффекта слабого комплексообразования.

Важно подчеркнуть, что коэффициенты λ_n постоянны даже в тех системах, где значения $\lg y_i$ уравнения (8) существенно зависят от величин постоянных ионных сил смесей двух электролитов. Нивелирование различий $\lg y_i$ за счет сокращения значений третьих вириальных коэффициентов в соотношениях типа (5) объясняет указанный факт. Согласно справочным данным [87], величины $b_{i,1}$ практически постоянны для 0,4—0,6 m водных растворов $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$ при $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и I^- , но заметно убывают с ростом моляльности в смесях $\text{Li}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$ и $\text{K}(\text{F} \rightarrow \text{A})$. Смеси MSO_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$) с сульфатами натрия, калия, магния, висмута(III) и серной кислотой разделяются на три группы по характеру зависимостей $\Delta \lg y_{\pm}$ от I [88]: для первой группы зависимость имеет максимум, для второй — минимум и для третьей — значения $\Delta \lg y_{\pm}$ остаются практически постоянными во всем диапазоне изменений I .

Потенциометрические определения коэффициентов активности микроколичеств *трис*-(этилендиамин)кадмия(II) [89] по ЭДС цепей с переносом в $I\text{M}$ водных растворах $\text{Li}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$ показали, что b_i (уравнение (16)) меняется с ростом I так же, как и значение y_{\pm} смесей LiClO_4 и LiA .

Представляет интерес влияние заряда иона A^{z-} в равновесии (23) на величину λ_n уравнения (11). Существует мнение, что справедливо соотношение [79, 90]:

$$\lambda_n \approx n\lambda_1, \quad (24)$$

как видно по данным о щавелевой кислоте, либо $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx \lambda_3$, что можно заметить по λ_n лимонной кислоты (табл. 3). Чаще отдают предпочтение соотношению (24), но, к сожалению, опытные данные о влиянии зарядов ионов равновесия (1) на величины λ_n неоднозначны [90] и получены только в единичных работах. Бьеррум в новой работе [26] отмечает, что для слабых ацидокомплексов в растворах с высокими переменными по величинам ионными силами справедливо соотношение

$$(y_{\text{M}^{z+}}y_{\text{A}^{z-}})/y_{\text{MA}^{z-}} \approx (y_{\text{MA}^{z-1}}y_{\text{A}^{z-}})/y_{\text{MA}_2^{z-2}} \approx \dots \approx y_{\text{MA}_n^{z-n}}y_{\text{A}^{z-}}/y_{\text{MA}_{n-1}^{z-n+1}}.$$

Учет неидеальности растворов с помощью уравнений (4), (5) или (11) не отвечает полному набору требований Гуггенгейма [61, с. 5] к полумидеальным смесям. В этот набор входит требование о необходимости смешения растворов, например ВХ с ВА при постоянных температурах и давлениях, без теплового эффекта и без изменения объема. Сопоставление данных табл. 3 и 4 показывает, что замены $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$ при постоянных значениях I , варьируемых в пределах 1,0—6,0, почти не влияют на значения λ_1 соотношения (11), но сильно изменяют $\lambda_{1(\text{H})}$ уравнения:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_1 + \lambda_{1(\text{H})}c_{\text{Ac}^-} \quad (25)$$

где ΔH_1 и ΔH_1^0 — изменения энтальпии, стандартизованные $I\text{M}$ растворами NaClO_4 и $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$, а $\lambda_{1(\text{H})}$ — коэффициенты, учитывающие влияние неидеальности поведения H^+ и Ac^- в растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Ac})$

Значения ΔH_1^0 для реакции $H^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc$ и величины $\lambda_{1(H)}$ для ГМ водных растворов NaA и $Na(ClO_4 \rightarrow A)$ при 298 К [78]

I	A	ΔH_1^0 , кДж/моль	$-\lambda_1(\Delta H)$
1,0	Cl ⁻	0,83	0,16±0,02
3,0	Cl ⁻	3,31	0,42±0,04
1,0	Br ⁻	0,72	0,07±0,03
3,0	Br ⁻	3,20	0,35±0,02
1,0	I ⁻	0,69	0,04±0,03
3,0	I ⁻	2,83	0,26±0,02
6,0	I ⁻	5,17	0,52±0,05
1,0	ClO ₄ ⁻	0,65	0
3,0	ClO ₄ ⁻	2,05	0

на величины λ_1 . Важно отметить, что $\lambda_{1(H)}$ значительно выше, чем λ_2 (см. данные табл. 3, 4).

Анализ теплот протонизации NH_3 и OH^- показывает [91], что $\lambda_{1(H)}$ для аммиака значительно ниже, чем для иона OH^- , а влияние величины I на эти значения $\lambda_{1(H)}$ (если исключить концентрированные нитратные растворы) укладывается в уравнение теории Питцера.

Отсутствие заметного влияния величин постоянных ионных сил на λ_1 при $I = 0,5-6,0$ (табл. 3) привело [40, 79] к выводу о нецелесообразности изучения слабых ацидокомплексов при высоких ионных силах растворов с заменой небольшой (<10—20%) части инертных анионов на анионы-лиганды. Такой вывод справедлив, ибо ионы любых инертных солей по способности к комплексообразованию мало уступают реагентам, образующим слабые комплексы. В свете правила Сторонкина — Лагунова [72] и исследований Бьеррума [18, 29, 64] растворы с переменной ионной силой лучше подходят в качестве стандартного состояния для изучения слабых ацидокомплексов в водных растворах, чем постоянная по величине ионная среда. Поправка на неидеальность поведения реагентов равновесия типа (4) при образовании слабых ацидокомплексов в первом приближении может быть введена по зависимости (11) даже при $I \neq \text{const}$.

III. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

В литературе [3, 92—94] предложены различные классификации методов экспериментального изучения комплексообразования в растворе, но они не учитывают специфику слабого взаимодействия по уравнениям реакций типа (1). Последние включают четыре типа веществ: 1) простой или сложный координационный центр — M ; 2) лиганд — A ; 3) образующийся комплекс — MA_n или комплексы $\sum_n MA_n$ и 4) растворитель — H_2O . Измерение равновесных концентраций $[M]$, $[A]$, $[MA_n]$ или $\sum_n [MA_n]$ и $[H_2O]$, т. е. любого из реагентов, а также связанных с концентрациями этих реагентов функций: $F([M])$, $F([A])$, $F([MA_n])$ или $F(\sum_n [MA_n])$ и $F([H_2O])$, на наш взгляд, ограничивает первую группу методов изучения слабого комплексообразования в водных растворах. Эта группа концентрационных методов. Вторую группу составляют методы, в которых измеряются активности (они обозначены фигурными скобками) реагентов либо функции от активностей, т. е. $F(\{M\})$, $F(\{A\})$, $F(\{MA_n\})$ или $F(\sum_n \{MA_n\})$, $F(\{H_2O\})$. Эта группа методов измерения активности.

Подходы к математическому анализу экспериментальных данных по слабому комплексообразованию на предмет определения n и β_n^0 меняются при переходе от концентрационных методов к методам измерения активности. Разделение методов эксперимента на группу концентрационных и группу методов измерения активности связано с необходимостью учета изменений коэффициентов активности реагентов в уравнении (2) при любом выборе стандартного состояния.

В ряде исследований [7, 37, 95—98] слабых ацидокомплексов получена принципиально разная информация о n и β_n^0 равновесий типа (1), что можно объяснить отсутствием учета отмеченной выше специфики методов эксперимента при математической обработке результатов. Наиболее часто указанные различия обнаруживаются [95—98] при сопоставлении данных методов $F(\{M\})$, например потенциометрии с электродами, обратимыми по отношению к M , с данными методов $F(\{A\})$ или $F(IA)$, например потенциометрии с электродом, обратимым по отношению к A , или измерения растворимости. Вклад неучитываемых изменений коэффициентов активности ионов M в методах $F(\{M\})$ неоднократно приводил к более высоким значениям n и β_n^0 галогенидных, роданидных и сульфатных комплексов, чем трактовка данных по $F(\{A\})$. Сходное различие наблюдали при анализе результатов методов $F(IM)$ и $F(\{M\})$, либо $F(\sum_n [MA_n])$ и $F(\{M\})$ [7, 97]. Во многих работах определялись [7]

условные параметры равновесий комплексообразования, включающие в себя как химическое взаимодействие, так и эффект среды, хотя их условность редко отмечалась. Рассматриваемые различия значений n и β_n^0 обычно исчезали при математическом анализе экспериментальных данных с использованием равенств (11) либо (17). Однако при этом появлялись дополнительные параметры в виде значений λ_n или « b », величины которых зависели от типа метода эксперимента [96].

Особый случай разброса значений n и β_n^0 слабых комплексов обнаружен [99—101] при использовании метода экстракции. Замена одного экстрагента на другой часто меняет значения термодинамических параметров исследуемых равновесий в водной фазе. Например, экстракция следовых количеств перхлората *трис*-(фенантролин)рутения(II) из 0,75 М водных растворов сульфата натрия хлорформом или ацетофеноном привела [101] к существенно отличающимся значениям логарифмов ступенчатых констант образования внешнесферных комплексов $[RuPhen_3](ClO_4)_n^{3-n}$ (Phen — фенантролин) при $n = 1$ и 2; эти значения составили 2,38 и 1,73 или 5,43 и 2,49 для экстракции хлорформом или ацетофеноном соответственно. Такие различия обусловлены сменой стандартных состояний при замене типа экстрагента. Водные растворы, насыщенные экстрагирующим растворителем, являются стандартным состоянием при использовании экстракционных методов изучения комплексообразования в водных растворах.

Пытаясь получить более объективную информацию о слабых комплексах в водных растворах, иногда исследователи использовали [81] концентрации одних и активности других реагентов равновесия (1) в уравнении (2). При таких вычислениях получались оценочные термодинамические параметры равновесия типа (1), степень условности которых трудно оценить.

Для экспериментального изучения слабого комплексообразования концентрационными методами нецелесообразно использовать при математической обработке опытных данных коэффициенты активности одного или нескольких (но не всех) компонентов равновесий. Особенно следует избегать использования средних ионных коэффициентов активности при изучении слабого ступенчатого комплексообразования, хотя некоторые

исследователи [102] с этим утверждением не согласны. С нашей точки зрения, их информацию о константах устойчивости слабых комплексов можно считать лишь качественной, но не количественной.

Применение активностных методов эксперимента осложнено необходимостью проведения всех расчетов в терминах активностей, или получения дополнительной информации по коэффициентам активности реагентов, активность которых измерялась в экспериментах. Нахождение достоверных значений n и β_n^0 слабых комплексов активностными методами сопряжено с прямым или косвенным определением коэффициентов активности как молекул, так и индивидуальных ионов [25].

Методы $F(\sum_n [MA_n])$, в которых измеряются, например, оптические плотности растворов, химические сдвиги, теплоты взаимодействия и т. д., иногда (особенно при $n = N = 1$) наиболее полезны для экспериментального изучения слабого комплексообразования. Однако эти методы, дающие зависимость данного параметра \bar{P} от c_A , приводят к необходимости решать уравнения вида

$$\bar{P} = \sum_{n=0}^N (P_n [MA_n]) / c_M, \quad (26)$$

где P_n — молярные коэффициенты параметра \bar{P} комплексов MA_n . Решение уравнений типа (26) для слабых комплексов связано с необходимостью одновременного нахождения n , β_n^0 , λ_n , а также P_n и $\lambda_{n(P)}$, где коэффициенты $\lambda_{n(P)}$ отражают влияние среды на значения P_n . Судя по данным (табл. 4), о влиянии среды на изменения энтальпии протонизации ацетат-ионов, в этой системе значения $\lambda_{1(ΔH)}$ в несколько раз выше, чем λ_1 . До сих пор при исследованиях слабых комплексов методами $F(\sum_n [MA_n])$

влияние среды на $\lambda_{n(P)}$ обычно не учитывалось. Такое пренебрежение изменением величин $\lambda_{n(P)}$ неоднократно приводило к существенным различиям констант протонизации анионов сильных кислот в водных растворах [103, с. 40] при вычислениях на основе значений \bar{P} , полученных разными методами. Одновременное определение n , β_n^0 , P_n , λ_n и $\lambda_{n(P)}$ по одной плавной кривой зависимости \bar{P} от $[A]$ при $n > 1$ не проводилось, да и, судя по первым попыткам [90], вряд ли возможно. Использование методов $F(\sum_n [MA_n])$ для изучения равновесий типа (1) можно особенно рекомендовать в сочетании с независимыми от параметра \bar{P} измерениями λ_n , P_n и $\lambda_{n(P)}$. Поиски таких методов эксперимента необходимы. Электроды, обратимые по отношению к слабым комплексам MA_n могут быть полезны в дополнение к разным видам молекулярной, радиоволновой и ультразвуковой спектроскопии, но в таких опытах необходимо учитывать влияние среды на значения стандартных потенциалов.

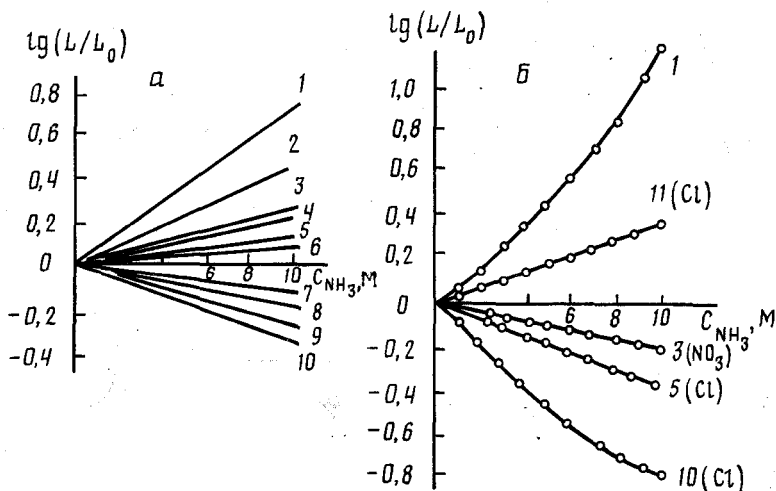
IV. КОМПЛЕКСЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Классическим лигандом молекулярного типа является аммиак. Изучение образования аммиакатов металлов в водных растворах, проведенное Бьеррумом [104], определило развитие большого ряда современных направлений химии комплексообразования в конденсированных фазах. Однако в исследованиях Бьеррума большинство проблем образования слабых аммиакатов в растворах не нашло решения. Вплоть до последних лет оставалась непонятной очень сильная зависимость значения константы образования комплекса $MgNH_3^{2+}$ от типа соли магния [104, с. 154], по данным о растворимости которой в водных растворах аммиака вычислена константа. Растворимости при 291 К β -нафталинсульфоната, коричнокис-

лого и оксалата магния привели к значениям $\lg \beta_1$ иона MgNH_3^{2+} , равным 0,02; -0,13 и -0,66 соответственно.

Не находило объяснения снижение константы устойчивости комплекса TlNH_3^+ с увеличением концентрации аммиака в водных растворах [104, с. 183]. Значение этой константы необоснованно включено даже в число критически отобранных [5]. Остался непонятным факт сильного увеличения растворимости $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ с ростом концентрации аммиака в растворах [105] при практическом использовании в гидрометаллургии цветных металлов [106, 107] резкого снижения растворимости $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3$ с нарастанием концентрации аммиака в воде.

Недавно проведены [25, 44—47, 108—110] систематические исследования образования слабых аммиакатов на примерах аммиачных комплексов таллия(I), лития, натрия, магния, кальция, стронция, бария, гексааммин-трис-(этилендиамин)кобальта(III) и ряда других, не гидролизующихся



Зависимости логарифмов ($\lg L/L_0$) относительных растворимостей солей таллия(I) (а) и солей гексаамминкобальта(III) (б) от концентрации аммиака в 1,0 М водных растворах перхлората (нитрата (NO_3) или хлорида (Cl)) аммония при 298 К (L_0 — растворимости солей при $C_{\text{NH}_3} = 0$): 1 — перхлораты, 2 — иодиды, 3 — нитраты, 4 — бромиды, 5 — хлориды, 6 — броматы, 7 — карбонаты, 8 — сульфаты, 9 — оксалаты, 10 — иодаты, 11 — гексацианоферраты [25]

заметно при $\text{pH} < 11$, простых и сложных катионов в водных растворах с $C_{\text{NH}_3} = 0-10$ М. Основным стандартным состоянием в большинстве этих исследований были 1,0 М растворы перхлората, нитрата или хлорида аммония при температуре 298 К. Ряд опытов был проведен в 0,25; 0,50; 2,0 и 4,0 М растворах солей аммония при 293, 298, 303 и 308 К. Отличительной чертой рассматриваемой серии исследований было одновременное измерение равновесных концентраций или активностей центральных катионов, аммиака, комплексов и воды, т. е. свойств всех реагентов равновесий типа (1). Использовались электроды, обратимые к М и NH_3 , измерения растворимости малорастворимых солей, экстракция, электронная спектроскопия и ЯМР.

Из данных рисунка и подобных зависимостей ясно, что растворимость малорастворимых солей в водных растворах аммиака при $I = \text{const}$ нельзя использовать для определения n и β_n^0 реакций типа (1) без учета влияния аниона растворяемой соли, хотя рассматриваемые анионы не ассоциированы в заметной мере с катионами M^{2+} [3—6]. Опыты по измерению упругости пара аммиака над водно-солевыми растворами показали [44],

Логарифмы коэффициентов активности индивидуальных ионов в 1,0 М водно-аммиачных растворах NH_4A при $c_{\text{NH}_3} = 10 \text{ М}$ и 298 К [25, 44]

Ионы	$\lg \gamma$	A^- в NH_4A	Ионы	$\lg \gamma$	A^- в NH_4A
Ti^+	-0,95	ClO_4^-	NO_3^-	0,45	NO_3^-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	-1,24	ClO_4^-	Cl^-	0,67	ClO_4^-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	-0,94 *	ClO_4^-	Br^-	0,53	ClO_4^-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	-1,23 **	ClO_4^-	I^-	0	ClO_4^-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$	0	ClO_4^-	IO_3^-	1,50	ClO_4^-
$\text{Coen}_2\text{CO}_3^+$	0,24	ClO_4^-	SO_4^{2-}	2,4	ClO_4^-
NH_4^+	-0,56	ClO_4^-	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{3-}$	0,51	NO_3^-

* При $I=0,50$.

** При 309 К.

что катион калия и анион ClO_4^- заметно не влияют на активность аммиака в его водно-солевых растворах. Исходя из этого положения, с учетом, что катион калия не образует аммиакатов в водных растворах [3—5], а растворимость KClO_4 в 1 М растворах NH_4ClO_4 при $c_{\text{NH}_3} = 0\text{—}10 \text{ М}$ постоянна (0,040 М при 298 К) [47], было введено новое внетермодинамическое допущение

$$u_{\text{K}^+} = u_{\text{ClO}_4^-} = 1, \quad (27)$$

где u_{K^+} и $u_{\text{ClO}_4^-}$ — коэффициенты активности ионов K^+ и ClO_4^- в водно-аммиачных растворах при 298 К. Допущение (27) легло в основу количественной характеристики ступенчатого образования слабых аммиакатов ряда металлов в водных растворах при $c_{\text{NH}_3} = 0,1\text{—}10 \text{ М}$, а также в основу расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов в водно-солевых растворах аммиака. Расчеты показали, что логарифмы этих коэффициентов (табл. 5) положительны для анионов, но отрицательны для большинства катионов, в том числе и для NH_4^+ . При этом гидроксопентаамминкобальт(III) имеет равное нулю значение логарифма коэффициента активности в 0,1—10 М растворах аммиака, т. е. последний заметно не связывается с этим катионом, а катион $\text{Coen}_2\text{CO}_3^+$ (en — этилендиамин) даже высаливает аммиак, как и анионы.

Близкое к нулю значение коэффициента активности иодид-иона, в сочетании с аналогией поведения в водных растворах аммиака катионов калия и цезия, позволяют предполагать, что внетермодинамическое допущение (27) во многом тождественно общепризнанному допущению [111, 112] о равенстве коэффициентов активности ионов I^- и Cs^+ . Однако для исследования слабых аммиакатов металлов в водных растворах допущение (27) более обоснованно и удобно [25, 44], чем ионная шкала иодида цезия.

Исходя из допущения (27), состав и константы образования аммиакатов таллия(I) были вычислены [25] по данным о растворимости (L) соли TiClO_4 (рисунок), приведенным к постоянной ионной силе 1,0 по сумме солей NH_4ClO_4 и TiClO_4 . Расчеты проводились методом наименьших квадратов на основе уравнения:

$$(L/L_0 - 1) \{ \text{H}_2\text{O} \} \{ \text{NH}_3 \}^{-1} = K_1^0 + K_1^0 \cdot K_2^0 \{ \text{NH}_3 \} \{ \text{H}_2\text{O} \}^{-1}, \quad (28)$$

где L_0 и L — растворимости TiClO_4 в 1,0 М растворах $(\text{NH}_4 + \text{Ti})\text{ClO}_4$ в отсутствие и при наличии аммиака. Активности воды и аммиака (в шкале молярности), необходимые для решения уравнения (28), были выражены в шкале молярности.

Таблица 6

Данные о составе и ступенчатых константах устойчивости комплексов $Tl(NH_3)_n^+$ в 1,0 М растворах NH_4ClO_4 при 298 К [25, 44]

$\lg K_n \pm 3\sigma$		Метод эксперимента	Тип метода по классификации гл. III
$n=1$	$n=2$		
$0,85 \pm 0,10$ $-0,89$	$0,4 \pm 0,1$ $-1,4$	Растворимость Тот же	$F(\{Tl^+\})$ Тот же с учетом $[H_2O]$ в шкале мольных долей
$1,2 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	Потенциометрия с аммиачным электродом *	$F(\{NH_3\})$
$1,2 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	Экстракция аммиака в хлоро- форм *	$F(\{NH_3\})$
$0,60 \pm 0,01$	—	Потенциометрия с $Tl(Hg)$ -элект- родом	$F(\{Tl^+\})$
$1,04 \pm 0,09$	$0,3 \pm 0,1$	Тот же с поправкой на соедини- тельный потенциал	Тот же
$-0,70 \pm 0,09$	$-1,3 \pm 0,1$	Тот же	Тот же с учетом $[H_2O]$ в шкале мольных долей
$0,98 \pm 0,08$ $0,4 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$ —	ЯМР ^{205}Tl Электронные спектры **	$F(\{MA_n\})$ $F(\{MA_n\})$

* При $I \approx 1,2$ М $NH_4ClO_4 + TlClO_4$.

** При $c_{NH_3} \leq 5,0$ М.

Потенциометрические измерения активности ионов таллия(I) с помощью $Tl(Hg)$ -электрода в водно-аммиачных растворах приводили к значениям K_n^0 аммиакатов таллия (I), совпадающим с найденными из растворимости $TlClO_4$, только после корреляции измеряемых ЭДС цепей с переносом на соединительные потенциалы, возникающие на границах растворов: $1 \text{ М } NH_4ClO_4 | 1 \text{ М } NH_4ClO_4 + xMNH_3$. Значения этих потенциалов, определенные с помощью иодидных и перхлоратных мембранных электродов, составляли 3,0 мВ на 1,0 М аммиака.

Бьеррумовские функции образования (\bar{n}') аммиакатов таллия(I) по опытным значениям $\{NH_3\}$ и y_{NH_3} в рассматриваемых исследованиях вычислялись на основе уравнения:

$$\bar{n}' = (c_{NH_3} - \{NH_3\}/y_{NH_3})/c_{Tl^+}, \quad (29)$$

которое приводило к отрицательным величинам \bar{n}' при $c_{NH_3} = 0,1-10$ М. Дополнительные измерения $\{NH_3\}$ и y_{NH_3} проводились для водно-аммиачных растворов солей калия КХ. По этим данным находились поправки ($\Delta\bar{n}$) к \bar{n}' в соответствии с равенством:

$$\Delta\bar{n} = (c_{NH_3} - \{NH_3\}/y_{NH_3})/c_{КХ}. \quad (3)$$

Значения бьеррумовских функций (\bar{n}), по которым проводился расчет состава и констант образования комплексов $Tl(NH_3)_n^+$, определяли по соотношению:

$$\bar{n} = \bar{n}' - \Delta\bar{n} \quad (3)$$

Значения $\Delta\bar{n}$ из уравнения (30) были более отрицательны, чем \bar{n}' , найденные по (29). Отсюда величины \bar{n} по соотношению (31) были положительны и решение методом наименьших квадратов уравнения:

$$\sum_n (\bar{n} - n) \{NH_3\}^n \{H_2O\}^{-n} \beta_n^0 = 0 \quad ($$

приводило к значениям констант образования, согласующимся (табл. с этими параметрами, полученными с помощью методов $F(\{Tl^+\})$, $F(\{Tl$

Таблица 7

Логарифмы ступенчатых констант устойчивости внешнесферных аммиакатов кобальта (III) в водных растворах с $I = \text{const}$ при 298 К, значения статистических и усредненных общих эффектов [25, 44]

n	$\lg K_n^0 \pm 3\sigma$		$n, n+1$	$T_{n,n+1}$	$S_{n,n+1}$	
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NH}_3)_n^{3+}$	$[\text{Coen}_3](\text{NH}_3)_n^{3+}$			$N=4$	$N=8$
1	$0,95 \pm 0,09^*$	$1,46 \pm 0,09^{**}$	—	—	—	—
1	$0,84 \pm 0,10^{***}$	$0,85 \pm 0,07^{***}$	—	—	—	—
2	$0,53 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,08$	1,2	0,41	0,43	0,36
3	$0,28 \pm 0,12$	$0,64 \pm 0,07$	2,3	0,35	0,35	0,34
4	—	$0,20 \pm 0,06$	3,4	0,44	0,43	0,21

* Значения $\lg K_n^0$ получены из растворимости перхлората гексаамминкобальта(III) в 1,0 М растворе перхлората аммония.

** Значения $\lg K_n^0$ получены по усредненным данным методов экстракции аммиака в хлороформ и потенциометрии с аммиачным электродом при $I \approx 2$.

*** По электронным спектрам при $I=1$.

и $F(\{\text{NH}_3\})$, $F(\sum_n [\text{Ti}(\text{NH}_3)_n^{+}])$. В качестве последнего использовался ЯМР на ядрах ^{205}Tl . Расчет K_n по химическим сдвигам сигнала ядер ^{205}Tl выполнялся с учетом влияния аммиака на σ_0' по уравнению:

$$\sigma_0 = \sigma_0' + \alpha_0 c_{\text{NH}_3} \quad (33)$$

где σ_0' , σ_0 — химические сдвиги в водных растворах без аммиака и при его концентрации c_{NH_3} , а α_0 — коэффициенты, учитывающие влияние аммиака на химический сдвиг ^{205}Tl , находящегося в виде аквакомплекса.

Низкая точность измерения малых изменений оптической плотности ($\Delta\bar{D}$) растворов Ti^{+} от добавок аммиака не позволила получить для $\text{Ti}(\text{NH}_3)_n^{+}$ по электронным спектрам точные значения K_n , согласующиеся с данными других методов (табл. 6). Этот факт уже объяснен в работе [113]. Вклад образования $\text{Ti}(\text{NH}_3)_2^{+}$ в $\Delta\bar{D}$ привел к низкой величине K_1 , вычисленной по $\Delta\bar{D} = F(\{\text{NH}_3\})$.

Изучение влияния ионной силы I растворов на константу образования комплекса TiNH_3^{+} дало [44] уравнение:

$$\lg K_1^0 = \lg K_1 - 0,065I, \quad (34)$$

где K_1^0 значение константы при 298 К и $I \rightarrow 0$.

Проверка возможности определения состава и стабильности слабых внутрисферных аммиакатов таллия(I) и ряда других металлов с помощью широкого арсенала экспериментальных методик позволила применить аналогичный подход к исследованию внешнесферного взаимодействия аммиака с координационно-насыщенными инертными комплексами кобальта(III). Расчеты показали (табл. 7), что гексааммин- и *трис*-(этилендиамин)кобальт(III) в водных растворах присоединяют во внешнюю сферу до четырех молекул аммиака. Прочность присоединения каждой последующей молекулы по сравнению с предыдущей снижается в соответствии со статистическим эффектом — $S_{n,n+1}$ [104] для предельного координационного числа (N), равного четырем.

Низкая растворимость ($3 \cdot 10^{-4}$ М при 298 К) перхлората гексаамминкобальта(III) в 1,0 М растворах NH_4ClO_4 позволила изучить внешнесферные аммиакаты этого комплекса только методами $F(\{\text{M}\})$, $F(\{\text{ML}\})$ и $F(\{\text{MA}\})$. Высокая растворимость перхлората *трис*-(этилендиамин)ко-

бальта(III) дала возможность исследовать его аммиакаты по активности аммиака, т. е. методом $F(\{A\})$ при $I \approx 2$. При изучении аммиакатов гексаамминкобальта(III) обнаружено, что [25, 44] влияние ионной силы раствора в пределах 0,1—1,0 передается соотношением:

$$\lg K_1^0 = \lg K_1 + 0,54I \quad (35)$$

Экстраполяция по (35) на $I = 2$ дала значение $\lg K_1 = 1,49$. Эта величина в пределах ошибок совпадает со значением (табл. 7), найденным для внешнесферного комплекса $[\text{Coen}_3](\text{NH}_3)^{3+}$. Такой факт позволяет предполагать, что ионы Coen_3^{3+} и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ обладают приблизительно одинаковой способностью присоединять аммиак в водных растворах.

Константы образования внешнесферных аммиакатов гексаамминкобальта(III) и коэффициенты активности ионов в водно-аммиачных растворах (табл. 7) дают количественное представление [106] об увеличении растворимости $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ и снижении растворимости $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3$ [107] в водных растворах с ростом концентрации аммиака.

Рассмотренная выше методика изучения аммиакатов распространена на слабые метиламиновые, пиридиновые, этилендиаминовые и другие малоустойчивые комплексы катионов с молекулами в водных растворах [25, 44, 48—50].

V. АЦИДОКОМПЛЕКСЫ

Тщательные исследования реакций ступенчатого образования слабых ацидокомплексов металлов в водных растворах различными методами свидетельствуют о невозможности получения одного набора ступенчатых констант устойчивости для представления опытных данных различными методами эксперимента. Такое положение недавно продемонстрировано на примере хлоридных комплексов цинка [114]. Оно вполне закономерно, ибо K_n^0 этих комплексов приводят к значениям $\Delta_r G_n^0$, соизмеримым с величиной $1,5 RT$, а надежное однозначное выделение малого вклада специфического взаимодействия Zn^{2+} с Cl^- на фоне неизбежных существенных изменений коэффициентов активности ионов практически невозможно. Однако только учет изменения коэффициентов активности в 3,0 M водных растворах ($\text{Na} \rightarrow \text{H}$) ClO_4 с помощью уравнения типа (11) дал возможность описать сложную форму кривой растворимости оксида молибдена(VI) [32]. Другие мыслимые способы объяснения этой сложной по форме кривой не приводили к ее количественному представлению константами закона действия масс.

Данные одних термодинамических методов изучения слабого ступенчатого ацидокомплексобразования без внутримолекулярных допущений обычно не позволяют провести однозначное различие между изменениями коэффициентов активности и образованием комплекса MA_{n+1} вслед за реально образующимся ассоциатом MA_n . При благоприятных условиях такое различие можно провести [31] на основе спектральных измерений при нескольких длинах волн, однако и оно неоднозначно, ибо не учитывает влияния состава ионной среды на коэффициенты молярной экстинкции реагентов.

Большое число слабых внутри- и внешнесферных ацидокомплексов исследовано [3—6] потенциометрическим методом с помощью электродов, обратимых по отношению к протону или центральному иону комплекса, на основе цепей с переносом. В исследованиях этого типа часто вводились поправки на соединительные потенциалы [115]. Корректное введение таких поправок приводило к экспериментальному определению активности или равновесной концентрации индивидуальных ионов M. Величины соединительных потенциалов обычно считали пропорциональными концент-

Данные о составе и константах устойчивости $\text{Pb}(\text{Ac})_{n^{2-n}}$ в 1,0 М водных растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Ac})$ при $c_{\text{Ac}^-} \leq 0,2 \text{ М}$ [117]

Способы учета $E_{\text{д}}^*$, мВ	$\beta_1^0 \cdot 10^{-2}$	$\beta_2^0 \cdot 10^{-3}$	$\beta_3^0 \cdot 10^{-3}$	$\sigma(E)$, мВ
Без учета	$0,95 \pm 0,04$	$1,37 \pm 0,06$	—	0,36
2,6 [HAc] — 7,2 [Ac ⁻]	$0,99 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,03$	—	0,17
2,6 [HAc] — 7,2 [Ac ⁻]	$1,03 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,3$	0,10
1,4 [HAc] — 13,6 [Ac ⁻]	$1,00 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,01$	—	0,09
1,4 [HAc] — 13,5 [Ac ⁻]	$1,02 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,02$	0,08
(2) [HAc ₂ ⁻] + [H ₂ Ac ₂]	$1,01 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,02$	—	0,10
(6) + [HAc ₂ ⁻]	$0,996 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,01$	—	0,08
5,4 [HAc] — 13,6 [Ac ⁻]	$1,029 \pm 0,004$	$1,11 \pm 0,02$	—	0,03

* $E_{\text{д}}$ — диффузионный потенциал.

рациям лиганда, а из экспериментальных данных определяли коэффициенты пропорциональности b_A . Подобные расчеты проводились, например, при изучении слабых гидроксокомплексов кальция, стронция и бария в 3 М растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{OH})$ [116], ацетатных и бензоатных комплексов свинца(II) и кадмия в 1,0 М растворах $(\text{Na}, \text{H})(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$, где А — ацетат или бензоат-ионы [117] и в ряде других систем [3–5]. Изменения ЭДС изучаемых цепей в зависимости от концентрации лигандов в этих исследованиях связывали с вкладами от β_n^0 и b_A . Расчеты показывали (табл. 8), что вариации коэффициентов b_A заметно изменяют вычисляемые β_n^0 и даже значения n . Размер влияния соединительных потенциалов резко нарастает [118] при снижении величин определяемых констант ассоциации. Последние при ненадежной поправке на соединительные потенциалы имеют смысл только полуколичественных характеристик равновесий слабого комплексообразования [117], хотя они хорошо (с различиями $\sigma(E) \leq 0,1 \text{ мВ}$) представляют экспериментальный материал. Сочетание разных значений и разных поправок на диффузионные потенциалы заметно не влияет на $\sigma(E)$, что затрудняет выбор достоверной информации об исследуемых системах.

Вирлинг [34, 69] изучил равновесия:



где А — хлорид- и бромид-ионы, а $n_{\text{макс}} \geq 4$ по ЭДС цепей с переносом, содержащих $\text{Pb}(\text{Hg})$ -электроды, на основе уравнения (11) без поправок на соединительные потенциалы. В расчетах n , β_n^0 и λ_n использовались до тысячи опытных значений ЭДС при различных концентрациях лигандов. Система (36) изучалась в 4,0 М растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$ при $c_{\text{A}^-} = 0-4,0 \text{ М}$.

Традиционное выражение функции закомплексованности (Φ):

$$\Phi = c_{\text{Pb}^{2+}}/[\text{Pb}^{2+}] = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [\text{A}]^n \quad (37)$$

куда входят β_n , стандартизованные растворами переменного состава $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{A})$. Вирлинг заменил на соотношение:

$$\Phi = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n^0 [\text{A}]^n \exp(\lambda_n [\text{A}]), \quad (38)$$

где β_n^0 стандартизованы 4,0 М раствором NaClO_4 , а значения β_n , β_n^0 и λ_n связаны соотношением (11). При этом вклады диффузионных потенциалов

Данные об образовании комплексов PbCl_n^{2-n} и PbBr_n^{2-n} , полученные с помощью Hg(Pb) -электродов, в 4,0 М растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl})$ и $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Br})$ при 298 К [34, 69]

n	Вариант (1) *			Вариант (2) *		
	$\lg \beta_n$ без λ_n	$\lg \beta_n^0$ с λ_n	λ_n	$\lg \beta_n$ без λ_n	$\lg \beta_n^0$ с λ_n	λ_n
Хлоридные комплексы						
1	1,14	1,277	0,002	1,31	1,294	-0,006
2	1,93	1,574	0,001	1,34	1,473	-0,003
3	1,97	2,285	-0,036	2,37	2,330	-0,038
4	1,84	1,433	0,096	**	1,134	0,038
5	—	—	—	1,20	0,959	0,021
$\sigma(E)$, мВ	0,37	0,15	—	0,12	0,14	—
Бромидные комплексы						
1	1,56	1,431	-0,021	1,53	1,505	-0,019
2	**	2,000	-0,050	**	1,443	-0,002
3	3,01	2,885	-0,237	3,03	2,996	-0,096
4	**	2,987	0,159	2,36	2,692	0,054
5	2,94	—	—	2,69	2,653	0,064
6	—	—	—	2,01	—	—
$\sigma(E)$, мВ	0,55	0,21	—	0,15	0,16	—

* Варианты (1) и (2) отличаются максимальными значениями n .

** Получены $\beta_n \leq 0$.

при таких расчетах входят в величины λ_n . Параметры уравнений (37) и (38) вычисляли по зависимостям ΔE от $[A]$, используя для $T = 298$ К равенство: $\Delta E = 59,2 \lg \Phi$, где ΔE — экспериментально измеряемые ЭДС. Метод наименьших квадратов с минимизацией $\sigma(E)$ привел Вирлинга [34] к данным, сведенным в табл. 9. Оказалось, что использование гигантского массива точных опытных данных позволяют представить последние (в пределах ошибок определения ΔE) как уравнением (37), так и уравнением (38) с различными вариациями β_n и λ_n . Однако применение уравнения (38) давало серии величин β_n^0 при всех значениях n , равных 1, 2, ..., N , а применение (37) часто приводило к равным нулю величинам β_n для некоторых n . Найденные величины λ_n имели разный знак и от значений n закономерно не зависели. Только дополнение потенциометрического изучения равновесия (36) данными методов растворимости и спектрофотометрии привело Вирлинга к однозначному с его точки зрения выводу [34], что в 4,0 М растворах $\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow A)$ при $[A] = 0 \div 4,0$ и $T = 298$ К последовательно образуются все комплексы PbA_n^{2-n} с $N = 4$ при $A = \text{Cl}^-$ и $N = 5$ при $A = \text{Br}^-$. Однако очень высокие значения λ_n , равные 0,232; 0,244; 0,151; 0,399 и 0,309 для $n = 1 \div 5$ были получены для PbBr_n^{2-n} на основе измерений растворимости бромида свинца(II) в отличие от данных потенциометрии (табл. 9).

Систему роданидных комплексов $[\text{Nidipy}_3](\text{SCN})_n^{2-n}$, исследованную по растворимости роданида *трис*-(2,2'-дипиридил)никеля(II) в 4,0 М растворах $\text{K}(F \rightarrow \text{SCN})$, анализировали [63] на основе уравнений (37) и (38), используя 12, 40 и 86 опытных значений растворимости. Картина, обнаруженная для комплексов PbA_n^{2-n} (табл. 9), во многом повторилась (табл. 10) для роданидных комплексов *трис*-(2,2'-дипиридил)никеля(II), но значения λ_n , в отличие от PbBr_n^{2-n} были найдены сравнительно низкими и равными $0,04 \pm 0,01$ для всех n . Расчеты по этой системе показали,

Данные об образовании внешнесферных комплексов $[\text{Nidipy}_3](\text{CNS})_n^{2-n}$,
полученные методом растворимости в 4,0 М растворах $\text{K}(\text{F} \rightarrow \text{SCN})$
при 298 К [63]

n	$\lg \beta_n$		$\lg \beta_n^0$	$\lg K_n^0$	λ_n
	$r^*=12$	$r=40$	$r=86$		
0	$-9,13 \pm 0,03^{**}$	$-9,061 \pm 0,026^{**}$	$-9,02^{**}$	—	0,05
1	$1,98 \pm 0,11$	$1,445 \pm 0,13$	1,50	1,50	0,04
2	***	$3,045 \pm 0,032$	2,98	1,48	0,03
3	$2,97 \pm 0,19$	$2,544 \pm 0,19$	2,34	$-0,64$	0,04
4	***	***	2,18	$-0,16$	0,03
5	$2,23 \pm 0,12$	$2,419 \pm 0,036$	2,02	$-0,16$	0,04

* r — число опытных значений растворимостей, использованных в расчетах.

** Значения логарифма произведения растворимости роданида *трис*-(2,2'-дипиридил) никеля (II).

*** $\beta_n \leq 0$.

что небольшой массив сравнительно точных (ошибки около $\pm 1\%$) данных, какие обычно дает метод растворимости, не позволяет определить надежные значения ступенчатых констант устойчивости, равных 1,0 и ниже, при $n \geq 3$ в сочетании с λ_n . Ошибки определения K_n^0 в табл. 10 при $n \geq 3$ соизмеримы со значениями самих констант. Высокая корреляция значений n , β_n^0 и λ_n между собой в уравнениях типа (38) затрудняет однозначное и надежное вычисление всех этих функций по плавным кривым Φ ($[\text{A}]$) при $n \geq 3$. Подробный анализ способов вычисления всех параметров уравнения (38) в системах малоустойчивых комплексов правильно назван оценкой этих параметров [35]. Надежное определение β_n^0 и λ_n возможно только для $n = 1$; при $n \geq 3$ трудно надеяться (табл. 8) на выбор одной достоверной серии значений β_n^0 и λ_n с низкими ошибками определения этих функций. Справедливость такого вывода недавно подтверждена тщательным исследованием [35]. Однако использование λ_n , найденных в независимых экспериментах или расчетах, может повысить точность определения ступенчатых констант устойчивости слабых комплексов на основе уравнения (38).

Применение уравнения (38) к ряду ранее исследованных систем убедительно показало условный смысл многих β_n слабых комплексов с $n > 1$, который отмечался в прежних работах [68]. Например, данные потенциометрических измерений с Coen_3^{2+} , Coen_3^{3+} | Pt-электродом в растворах $\text{NaClO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ с постоянными ионными силами, представляемые ранее гипотезой образования серии внешнесферных комплексов $[\text{Coen}_3] \cdot (\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ ($n = 1, 2, 3$), с высоким коэффициентом корреляции ($> 0,995$) были переданы значениями β_1^0 и λ_1 [98]. Справедливость такой трактовки данных потенциометрии подтверждена измерениями активности сульфат-иона и термодимическими исследованиями. Аналогичное положение обнаружено для других слабых ацидокомплексов [37, 98, 119].

Наличие линейной связи между $\lg \Phi$ и $[\text{A}]$ в системах с образованием ацидокомплексов MA_n при отсутствии заметных изменений тангенса угла наклона этих прямых при изменении значений постоянных ионных сил предложено [40, 79] использовать в качестве доказательства отсутствия комплексообразования. Рассматриваемое доказательство базируется на отождествлении вириальных коэффициентов $b_{i,1}$ и $b_{i,1}^*$ в уравнении (5) и на утверждении об отсутствии влияния на их величины вариации постоянных ионных сил, лежащих в пределах 0,5—4,0. Основанием для та-

Таблица 11

Изменения условных диффузионных потенциалов (E'_d) и вклад в них коэффициентов активности (y_{H^+}) ионов водорода при 298 К [115]

I	Состав среды	E'_d [H ⁺], мВ моль/л	y_{H^+} [H ⁺], мВ·моль/л
1,0	(Na → H) ClO ₄	686	6
0,5	(Na → H) ClO ₄	133	4
1,0	(Na → H) ClO ₄	69	4
3,0	(Li → H) ClO ₄	16	0,45
3,0	(Na → H) ClO ₄	18	3
3,0	(K → H) Cl	10	4
1,0	(K → H) Cl	66	3
0,5	(K → H) Cl	123	5
0,5	Na (ClO ₄ → OH)	615 *	0,9 *
3,0	Na (ClO ₄ → OH)	8 *	1,2 *
0,5	Na (Cl → OH)	41 *	0,2 *

* На 1,0 моль OH⁻/л.

кого отождествления послужил авторам работ [40, 79] цифровой материал, подобный данным табл. 3 и 11. В действительности при линейном характере зависимости $\lg \Phi_M$ от [A] или $\lg y_M$ от [A] по рассматриваемым данным нельзя провести различие между эффектом неидеальности и комплексообразованием [31] без привлечения внетермодинамических допущений или дополнительных экспериментальных исследований.

Однако пересмотр [120] теории Дебая — Хюккеля на основе учета экранировки ионов молекулами воды открывает возможность дробления экспериментальных значений вторых вириальных коэффициентов. Указанное дробление уже осуществлено [121] на большом массиве опытных данных о водных растворах сульфата магния с переменными ионными силами в температурном диапазоне 273—423 К. Силы притяжения ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} выражены через константы их ассоциации, а во второй вириальный коэффициент включены только эффекты сил отталкивания. К сожалению, в основу дробления положены средние ионные коэффициенты активности, которые состоят из неравных вкладов катионов и анионов даже в разбавленных растворах весьма близких по электростатическим свойствам ионов, например NH_4^+ и Cl^- [15]. К тому же показано, что значения $y_{M^{2+}}$ и y_{Cl^-} с ростом концентрации водных растворов хлоридов аммония, никеля и кадмия меняются принципиально по-разному. Этот факт связан с нарастанием в этом ряду M^{2+} стабильности MCl_n^{2-n} . С учетом суммирования $\lg y_{M^{2+}}$ и $\lg y_{Cl^-}$ для нахождения $\lg y_{\pm}$, по значениям последнего трудно вычислить реальные значения n и β_n слабых ацидокомплексов. Линейные зависимости $\lg y_{\pm}$, например от концентраций в растворах хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, меняются на нелинейные для y_{H^+} и y_{Cl^-} . Это обычное явление [54] указывает на целесообразность определения n и β_n^0 равновесия (1) по активностям индивидуальных ионов, специфика поведения которых сглажена в средних ионных функциях.

Часто забывают [7, 102], что подавляющая часть современных данных по равновесиям типа (1) получена из активностей катионов, а не из средних ионных параметров. Около 40% известных значений β_n [3—6] численно из ЭДС цепей с переносом, где индикаторными были электроды: M^{2+}/M^0 . Изменения ЭДС (ΔE , мВ) таких цепей при введении в исследуемые растворы лигандов при 298 К выражает равенство

$$\Delta E = E_d + 59,2/z \lg C_u/\{M^{2+}\}$$

(39)

114

где E_d — соединительный потенциал. Значения относительных активностей ионов M^{z+} входят в уравнение (39) с точностью учета значения E_d [54]. Эти активности ионов стандартизованы растворами, по отношению к которым измерены ΔE .

Данные табл. 11 показывают, как меняются коэффициенты активности y_{H^+} в водных растворах с постоянными ионными силами. Эти изменения вычислены из величин условных диффузионных потенциалов (E_d'), которые связаны с E_d в уравнении (38) соотношением:

$$E_d' = E_d + 59,2/z \lg y_{M_{z+}}$$

Изменение постоянных ионных сил от 0,5 до 3,0, судя по табл. 11, заметно не влияет на величину изменения y_{H^+} , как и на значения λ_n (табл. 3). Переход от 3,0 М растворов ($Na \rightarrow H$) ClO_4 к 3,0 М растворам ($Li \rightarrow H$) ClO_4 изменяет y_{H^+} на 4,5 $[H^+]$ мВ моль/л, т. е. $\lg y_{H^+}$ меняется на 0,065, что совпадает с λ_1 для протонизации ацетат-иона в среде 3,0 М ($Na \rightarrow Li$) ClO_4 . Цифровой материал табл. 11 по y_{H^+} рекомендуют [115] использовать для выбора ионных сред, перемена состава которых минимально изменяет коэффициенты активности индивидуальных ионов. Эффект этих изменений для y_{H^+} в средах ($Li \rightarrow H$) ClO_4 значительно ниже, чем в ($Na \rightarrow H$) ClO_4 . Замены Cl^- или ClO_4^- на OH^- влияют на y_{H^+} меньше, чем замена Na^+ на H^+ и т. д.

В работах Ягодина и Соловкина с соавт. [122, 123] давно показана необходимость для характеристики слабого ацидокомплексобразования использовать активности ионов, а не средние ионные параметры. Предложены уравнения для расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов в средах с постоянными ионными силами и оценены ошибки экстраполяции β_n к $I \rightarrow 0$ на основе теории Дебая — Хюккеля. Надо подчеркнуть, что в системах с высокозарядными катионами, например Zr^{4+} , обнаружение целой серии слабых комплексов состава $Zr(NO_3)_n^{4-n}$ явилось только следствием пренебрежения изменениями коэффициентов активности ионов при изменении состава солевой среды [123]. Возможно, что фиксация ступенчатого ацидокомплексобразования в растворах M^{5+} [124] также связана с вкладами непостоянства коэффициентов активности, как и часть экспериментально фиксируемого эффекта, описываемого значениями β_1 в подобных системах [125].

Бьеррум сопоставлял информацию о β_n и n слабых ацидокомплексов в 10 М водных растворах H ($ClO_4 \rightarrow Cl$) и в 1—10 М по Cl^- растворах. Учет постоянства коэффициентов активности последних проводился с помощью вторых вириальных коэффициентов. Данные спектрофотометрии и экстракции, дающие возможность измерить концентрации MA_n , использовались Бьеррумом при изучении слабых ацидокомплексов [18, 20, 26], но влияние солевых сред на коэффициенты распределения и коэффициенты молярной экстинкции комплексов MA_n не учитывалось. Исследования слабых ацидокомплексов на базе подхода Бьеррума заслуживают расширения, но в основу будущих исследований целесообразно положить соотношение (11), либо учет второго и третьего вириальных коэффициентов. Правило Сторонкина — Лагунова [72] позволяет предположить применимость уравнения (11) в широком диапазоне (от 0,1—1 до 5 М) переменных концентраций анионов в водных растворах. Активность воды в исследуемых растворах с $I \neq \text{const}$ иногда полезнее использовать в уравнениях типа (11) [126] вместо концентраций анионов лигандов.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства водных растворов с образованием слабых комплексов ионов металлов характеризуют формальными значениями коэффициентов активности (условно-физическая модель) либо из значений последних выделяют вклад, обусловленный протеканием реакций комплексообразования [121] (условно-химическая модель). Одна физическая модель часто более точно передает свойства растворов, чем учет ее химической составляющей, но надо помнить, что исходная модель базируется на нескольких эмпирических параметрах. Данные термодинамических методов не дают путей однозначного разделения экспериментальных свойств на «физическую» и «химическую» составляющие при низкой стабильности комплексов MA_n без внетермодинамических допущений. Однако с учетом двух составляющих второго вириального коэффициента [121] такое разделение иногда возможно. Простейшим допущением является отнесение всего слабого взаимодействия по уравнению типа (1) к физической модели, если оно передается только вторым вириальным коэффициентом.

Однако на основе определения активностей всех индивидуальных ионов и молекул исследуемых равновесий, а также с помощью стандартных изотерм [1], значения вторых вириальных коэффициентов активности можно разделить на вклады, обусловленные изменением коэффициентов активности и образованием определенных по составу комплексов. Такое же деление возможно с учетом экранировки ионов молекулами воды [120] при комплексообразовании в водном растворе.

Попытки выделить вклад химических взаимодействий на основе спектральных данных часто ненадежны, ибо они основаны на допущении постоянства спектральных молярных параметров в растворах весьма различного состава. Надежное отделение эффекта изменений этих параметров от эффекта образования комплексов вряд ли возможно, что показано при определениях констант ассоциации ионов в водных растворах сильных кислот [103]. Только значения унитарных ступенчатых констант ассоциации выше 1—5 могут быть надежными термодинамическими индикаторами образования слабых комплексов при условии, что эти константы определены по данным принципиально различных методов эксперимента по классификации гл. III настоящей статьи. Информация об образовании слабых комплексов на основе низких значений K_n^0 , приведенная в новых международных справочниках как критически отобранная [5], часто является ненадежной.

Естественно, что свойство систем с очень слабыми комплексами ($K_n < 0,1$) нельзя рассматривать в отрыве от кинетики и механизма их образования [127, 128], ибо процессы формирования этих комплексов не подчиняются принципу минимизации энергии, и к ним закон действующих масс неприменим. Теория флуктуации, термодинамика неравновесных систем и молекулярно-кинетические модели в будущем должны шире использоваться для изучения подобных систем, типичными примерами которых являются водные растворы галогенидных, нитратных, сульфатных и ряда других солей щелочных металлов. Эмпирические и экстраполяционные методы определения констант устойчивости слабых комплексов в таких системах [129] нельзя считать надежными. К тому же неизбежны очень большие ошибки при определении малых значений констант образования (например, $\lg K_5$ для $AuCl_5^{2-}$ равно $-2,0 \pm 1,0$ [130]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В. Я., Озеров М. И., Филалов Ю. Я. // Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 374.
2. Усанович М. И. // Труды института химии АН КазССР. 1983. Т. 60. С. 3.

3. Sillen L. G., Martell A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. L.: Chem. Soc. 1964 and 1970.
4. Höglfeldt E. // Stability Constants of Metal-Ion complexes. Pt A. Inorganic Ligands. L.: Pergamon Press, 1982. 310 p.
5. Martell A. E., Smith R. M. // Critical Stability Constants. N. Y.— L.: Plenum Press, 1982. 604 p.
6. Миронов В. Е., Исаев И. Д. Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983. 365 с.
7. Миронов В. Е., Исаев И. Д. // Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986. 312 с.
8. Непицелов В. М., Замараев К. И. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 133.
9. Nikipelov V. M., Zamaraev K. I. // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 61. P. 185.
10. Миронов В. Е., Партман А. К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1468.
11. Макашев Ю. А., Миронов В. Е. // Там же. 1980. Т. 49. С. 704.
12. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
13. Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б. Д. Березина. М.: Наука, 1986. 264 с.
14. Robertis A., Stefano C., Sammartano S., Rigano C. // Talanta. 1987. V. 34. P. 933.
15. Robertis A., Sammartano S., Rigano C. // Thermochim. acta. 1984. V. 74. P. 343.
16. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 476 с.
17. Ramette R. W., Fan G. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 3323.
18. Bjerrum J. // Acta chem. scand. 1985. V. A39. P. 327.
19. Bjerrum J. // Ibid. 1988. V. A42. P. 721.
20. Maslowska J., Czerwiska H. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 451.
21. Bjerrum J. // Acta chem. scand. 1986. V. A40. P. 233.
22. Ly J., Poitrenaud C. // Analysis. 1986. V. 14. N 4. P. 192.
23. Bjerrum J., Lykes J. // Acta chem. scand. 1986. V. A40. P. 31.
24. Ровов А. М., Самсонова Н. П., Антонова В. П. и др. // Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 572.
25. Миронов В. Е., Исаева И. Д. // XVI Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Красноярск, 1987. С. 9.
26. Bjerrum J. // Acta chem. scand. 1987. V. A41. P. 328.
27. Bjerrum J. // On Weak Complex Formation. How Far is it to Determine Small Stability Constante in Aqueous Solution. Inter. Scool on Metall Complexes in Solution. Italy. Palermo, 3—8 October. 1983.
28. Bjerrum J. // Coordin. Chem. Rev. 1989. V. 94. P. 1.
29. Bjerrum J., Skibsted L. H. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2479.
30. Ramette R. W. // Ibid. 1986. V. 25. P. 2481.
31. Bjerrum J. // Trans. Royal Inst. Technology. Sweden. Stockholm, 1972. N 253. P. 81.
32. Danielsson I., Stenius P. // Ibid. 1972. N 254. P. 81.
33. Bye J., Fischir R., Krumenacher L. et al. // Ibid. 1972. N 255. P. 101.
34. Vierling F. // Fhese. 18 mars 1972. Strasbourg.
35. Белеванцев В. И., Малкова В. И., Миронов И. В. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 547.
36. Партман А. К., Снегирев Н. Н., Миронов В. Е. // Там же. 1984. Т. 29. С. 748.
37. Партман А. К. // Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 505.
38. Johansson L. // Acta chem. scand. 1973. V. 27. P. 1637.
39. Партман А. К., Снегирев К. Н., Миронов В. Е. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 1051.
40. Белеванцев В. И., Миронов И. В., Пещевский Б. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. № 6. С. 54.
41. Рязанов М. А. // Физико-химический анализ. Сыктывкар: Изд-во Сыктывкарского ун-та, 1987. 84 с.
42. Рязанов М. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. С. 710.
43. Рязанов М. А. // Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 36.
44. Ступко Т. В. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: СТИ, 1986.
45. Ступко Т. В., Исаев И. Д., Миронов В. Е. Образование аммиакоатов трис-(этилендиамин)кобальта(III) в водных растворах. Красноярск, 1986. 12 с.— Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 27.03.1986 № 488-хп-Деп.
46. Миронов В. Е., Ступко Т. В., Исаев И. Д. // Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах. Тез. докл. Всесоюз. научн. конф. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1987. С. 126.
47. Ступко Т. В., Исаев И. Д., Миронов В. Е. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. С. 1467.
48. Исаев И. Д., Ступко Т. В., Когай Т. И., Миронов В. Е. // Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах. Тез. докл. Всесоюз. научн. конф. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1987. С. 107.

49. Когай Т. И., Исаев И. Д., Миронов В. Е. Сольватация таллия(I) метиламином. Красноярск, 1987. 12 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 09.09.1987. № 1027-хп-87.
50. Когай Т. И., Исаев И. Д., Миронов В. Е. // XVI Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. Тез. докл. Красноярск: СТИ, 1987. С. 107.
51. Мишустин А. И. // Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б. Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 191.
52. Markus Y. // Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 977.
53. Markus Y. // Ibid. 1986. V. 58. P. 1721.
54. Majima H., Awakura I. // Metallurgical Rev. MMI J. 1985. V. 2. P. 1.
55. Хейфец В. Л., Шнейерсон А. А. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 528.
56. Persson I. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1153.
57. Федоров В. А., Белеванцев В. И. // XVI Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Красноярск, 1987. С. 18.
58. Крестов Г. А. // Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах: Тез. докл. II Всесоюз. совещания. Иваново, 1981. С. 3.
59. Ваялико В. М., Кравчук К. Г. // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Межвузовский сб. научных тр. Иваново, 1986. С. 3.
60. Gordon V. M. // J. Chem. Educ. 1983. V. 60. P. 648.
61. Гуггенгейм Э. А. // Современная термодинамика. Л., М.: ГНТИХЛ, 1941. 188 с.
62. Кабаева В. А., Рубов А. М., Миронов В. Е. // XVI Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Красноярск, 1987. С. 94.
63. Кабаева В. А., Исаев И. Д., Миронов В. Е. Образование роданидных комплексов *трис*-(2',2'-дипиридил)никеля(II) в водных растворах. Красноярск, 1988. 10 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ 02.08.1988, № 794-хп-88.
64. Bjerrum J. // Kgl Danske Videnskab. Math. fys. mead. 1946. V. 22. N 18. P. 1.
65. Ledén I. // Acta chem. scand. 1952. V. 6. P. 971.
66. McKay H. A. C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1767.
67. Lewis G. N., Randall M. // Thermodynamica Revized. K. S. Pitzer and L. Brewer. N. Y.: McGraw-Hill Book Co., 1961. P. 580.
68. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е. Химия таллия (Комплексные соединения). Л.: ГНТИХЛ, 1963. 208 с.
69. Vierling F. // Ann. chim. France. 1973. V. 8. P. 53.
70. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 514.
71. Микулин Г. И. // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 202.
72. Матерова Е. А., Барт Т. Я., Билюнков С. В. // Ионный обмен. Ионметрия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. № 3. С. 155.
73. Партман А. К., Снегирев Н. Н. // Влияние ионного фона на константы равновесия внешнесферного комплексобразования в водных растворах. Ленинград, 1983. 30 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 25.05.1983, № 570-хп-Д83.
74. Белеванцев В. И., Миронов И. В., Пешевуцкий Б. И. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 53.
75. Миронов И. В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 54.
76. Ивченко С. М., Исаев И. Д., Федоров В. А., Миронов В. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. С. 64.
77. Партман А. К., Кузьмин В. Е. // Поведение концентрационных констант экстракции и устойчивости перхлоратных ассоциатов *трис*-1,10-фенантролиинжелеза(2+) в водных растворах смеси хлоридов щелочных металлов. Ленинград, 1984. 7 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 26.07.1984, № 716-хп-84Деп.
78. Ивченко С. М. // Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: СТИ, 1985.
79. Миронов И. В. // Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1982.
80. Федоров В. А. // Координац. химия. 1981. Т. 7. С. 1142.
81. Федоров В. А., Григор Т. И., Миронов В. Е. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 20. С. 3244.
82. Киргинцев А. Н. // Очерки по термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 134.
83. Butler J. N., Huston R. // Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 1308.
84. Poppi R. F. // Lut. am. j. chem. eng. appl. chem. 1981. V. 11. P. 119.
85. Poppi R. F. // Rev. latinoamer. ing. quim. y. quim. apl. 1984. V. 14. P. 3.
86. Patwardhan V. S., Jumar A. // AIChE Journal. 1986. V. 32. P. 1419.
87. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
88. Awakura Y., Matsumoto K., Majima H. // Дэнки кагаку себи коге буцури кагаку. 1984. V. 52. P. 659. РЖХим. 1985. 8 Б 3229.
89. Исаев И. Д., Кабаева В. А., Миронов В. Е. // О коэффициентах активности ионов в водных растворах с постоянными по величинам ионными силами. Красноярск, 1986. 15 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 21.01.1986. № 107-хп.

90. Круглов В. О. // Симп. по стандартизации условий изучения комплексобразования в растворах. Тез. докл. Красноярск, 1982. С. 60.
91. Maeda M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1134.
92. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
93. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
94. Белеванцев В. И., Пешевский Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 256 с.
95. Когай Т. И., Исаев И. Д., Миронов В. Е. // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 1642.
96. Гордиенко Г. П. // Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: СТИ, 1986.
97. Когай Т. И., Кабаева В. А., Исаев И. Д., Миронов В. Е. // Образование сульфатных комплексов трис-(этилендиамин)кобальта(III) в водно-солевых растворах. Красноярск, 1986. 12 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, № 383-хп-86.
98. Исаев И. Д., Кабаева В. А., Миронов В. Е. // О внешнесферных комплексах кобальта (II и III) по данным оксидметрии. Красноярск, 1986. 12 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, № 792-хп-86.
99. Ильичева Л., Бек М., Георгиева М. // Химия и индустрия (НРБ). 1980. Т. 52. С. 28.
100. Пяртман А. К., Карманова Е. Г., Белоусов Е. А. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 2071.
101. Takamatsu T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 118.
102. Retajczyk T. F., Hume D. N. // Trans. Royal. Inst. Technol. Sweden. Stockholm. 1972. № 264. P. 221.
103. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 382 с.
104. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.
105. Larsson R. // Acta chem. Scand. 1958. V. 12. P. 708.
106. Исаев И. Д., Матвеев В. Д., Ступко Т. В., Гидалевич А. В. // XVI Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Красноярск, 1987. С. 92.
107. Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
108. Ступко Т. В., Исаев И. Д., Леонтьев В. М., Миронов В. Е. // Растворимость некоторых солей в водных растворах с высокими концентрациями аммиака. Красноярск, 1986. 19 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 16.04.1986. № 488-хп-Деп.
109. Ступко Т. В., Исаев И. Д., Миронов В. Е. // Взаимодействие аммиака с гексаамминкобальтом(III) в водных растворах. Красноярск, 1986. 14 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17.03.1986. № 460-хп-Деп.
110. Исаев И. Д., Ступко Т. В., Выборнов О. Н., Миронов В. Е. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 1207.
111. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
112. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
113. Полле Э. Т. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1337.
114. Weingaarten H., Müller K. J., Hertz H. G. et al. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2473.
115. Biedermann G., Douherer G. // Chem. Scripta. 1980. V. 16. P. 144.
116. Carell B., Olin A. // Acta chem. scand. 1961. V. 15. P. 727.
117. Olin A., Svanstrom P. // Ibid. 1978. V. A32. P. 283.
118. Hefter G. T. // Anal. Chem. 1982. V. 52. P. 2518.
119. Пяртман А. К. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 1467.
120. Srensen T. S. // Acta chem. scand. 1978. V. A32. P. 571.
121. Archer D. G., Wood R. H. // J. Solut. Chem. 1985. V. 14. P. 757.
122. Соловкин А. С., Ягодин Г. А. // Итоги науки. Экстракционная химия циркония и гафния. Ч. 1. М.: Изд-во ВИНТИ, 1969. 75 с.
123. Соловкин А. С., Цветкова З. Н., Иванцов А. И. // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. С. 626.
124. Головнева И. И., Исаев И. Д., Головнев Н. Н., Миронов В. Е. // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 1055.
125. Головнева И. И. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 240.
126. Кремер В. А. // Кислотно-основные равновесия и сольватация ионов в неводных средах. Тез. докл. Всесоюз. конф. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1987. С. 120.
127. Васин С. К., Алешко-Ожеский Ю. П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 2854.
128. Васин С. К. и др. // Там же. 1980. Т. 51. С. 1884.
129. Рязанов М. А., Коньшев А. Г. // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 1587.
130. Белеванцев В. И. и др. // Там же. 1982. Т. 8. С. 297.

Институт химии и химической технологии СО АН СССР,
Красноярск