

Д. Бьеррум

ОБРАЗОВАНИЕ
АММИНОВ
МЕТАЛЛОВ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

ТЕОРИЯ ОБРАТИМЫХ СТУПЕНЧАТЫХ РЕАКЦИЙ

Metal ammine formation in aqueous solution

METAL AMMINE FORMATION IN AQUEOUS SOLUTION

THEORY OF THE REVERSIBLE STEP REACTIONS

**by
Jannik Bjerrum**

COPENHAGEN

**Haase
1957**

**Образование
амминов металлов
в водном растворе**

Я. Б ь е р р у м

ОБРАЗОВАНИЕ
АММИНОВ МЕТАЛЛОВ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

ТЕОРИЯ ОБРАТИМЫХ
СТУПЕНЧАТЫХ РЕАКЦИЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
акад. И. В. ТАНАНАЕВА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
канд. хим. наук Г. Ф. ГУБСКОЙ
и Г. С. ТЕРЁШИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1961

АННОТАЦИЯ

Книга состоит из двух частей; в теоретической части дана общая трактовка равновесных систем со ступенчатым образованием ряда соединений. Обобщены случаи кислотно-основных и окислительно-восстановительных равновесий и равновесий комплексообразования. Подробно изложено определение ступенчатых констант равновесия методом функции образования (носящим в настоящее время имя Бьеррума). Рассмотрена зависимость ступенчатых констант равновесия (особенно соотношения между ними) от строения и пространственной структуры соединений. Теоретические выводы иллюстрируются литературными данными.

В экспериментальной части приведены результаты исследования аммиачных и этилендиаминовых комплексов металлов. Наличие полной библиографии делает книгу ценным справочником по амминам металлов.

Книга рассчитана на научных работников и преподавателей, а также на аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии комплексных соединений.

Редакция литературы
по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ИЗДАНИЯ

Исследование комплексообразования в растворе в настоящее время представляет собой одну из основных проблем неорганической химии, о чем свидетельствует огромное количество работ, публикуемых в этой области. Весьма значительное внимание уделяют этому вопросу советские химики. Примером могут служить две монографии — А. К. Бабко «Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах» (1955) и К. Б. Яцимирского и В. П. Васильева «Константы нестойкости комплексных соединений» (1959).

Книга Я. Бьеррума — одно из фундаментальных исследований процесса комплексообразования в растворах — не является новым изданием, однако значение этой монографии не только не уменьшилось со временем, но, наоборот, — возросло. Объясняется это тем, что эта работа — классическая монография по теории ступенчатого комплексообразования, причем единственная, где систематически излагается метод функции образования для расчета ступенчатых констант устойчивости комплексов, предложенный и разработанный автором. В настоящее время метод Бьеррума применяется всюду с использованием при этом различных свойств систем с комплексообразованием. Однако вследствие малой доступности книги (как на датском, так и на английском языках) сведения о методе функции образования можно почерпнуть лишь из разрозненных статей, опубликованных в мировой печати и посвященных отдельным вопросам, зачастую слишком узко специального характера без изложения основ и деталей самого метода.

Учитывая огромный интерес к вопросам комплексообразования в растворе, можно полагать, что издание русского перевода книги Я. Бьеррума весьма существенно облегчит подробное ознакомление с теорией ступенчатого комплексообразования и методом Бьеррума.

Книга ценна тем, что ее предметом являются комплексные аммины металлов — классический объект в химии комплексных соединений, относительно состояния которых в растворе до настоящего времени не было сделано крупных обобщений.

В монографии цитируется вся основная литература по этому вопросу.

Наконец, следует отметить также и то обстоятельство, что проблема комплексообразования в растворе по совокупности методов исследования относится к области физико-химического анализа — традиционному направлению научных исследований по химии в СССР, созданному и развивающемуся на основе работ школы Н. С. Курнакова. Поэтому, даваемая Бьеррумом трактовка состояния комплексов в растворе как результат равновесий в соответствующих ионных системах близка советскому читателю, знакомому с общей постановкой этой проблемы по названной выше книге А. К. Бабко.

На основании сказанного можно полагать, что книга Бьеррума привлечет внимание советского читателя и будет способствовать еще большему прогрессу в области химии.

Разделы А, Б, VI—III переведены Г. С. Терёшиным, разделы IV—XI и Г — Г. Ф. Губской.

И. В. Тананаев

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Настоящая работа является продолжением моих прежних исследований аминов меди (II) и (I). Она была начата в лаборатории доктора Михаэлиса в Рокфеллеровском медицинском институте в Нью-Йорке, где я провел 1935—1936 гг. Работа была закончена в Копенгагене в лаборатории профессора Биилмана.

В лаборатории доктора Михаэлиса я освоил методику работы со стеклянным электродом, и таким образом у меня возникла мысль о настоящем исследовании. Основная часть экспериментальной работы была закончена, когда я находился еще в Нью-Йорке. Я очень благодарен доктору Михаэлису за разрешение работать над этой проблемой, за готовность, с которой оборудование лаборатории было предоставлено в мое распоряжение, и, последнее, но не менее важное, за интерес, проявленный доктором Михаэлисом к моему исследованию.

Экспериментальная работа была продолжена в химической лаборатории Копенгагенского университета, и я очень обязан заведующему лабораторией профессору Биилману за предоставленное мне хорошее оборудование и за интерес и любезность, которые он проявлял в ходе всей работы. К этому времени относится ряд дополнительных исследований образования аминов в аммиачных растворах солей бериллия, кальция, цинка, кадмия и ртути (II), а также часть исследования «инертных» (robust) аминов кобальта (III). Кроме того, я должен отметить, что до моего пребывания у доктора Михаэлиса я проводил измерения экстинкции аммиачных растворов солей никеля. Я обязан доктору Кристиансену, профессору Датской высшей технической школы в Копенгагене, в лаборатории которого была выполнена эта работа.

Наконец, я выражаю благодарность моему другу Йохансену за огромную помощь при вычислении спектров аминов никеля

и за проверку большого числа других расчетов. Я хочу поблагодарить моего отца, профессора Н. Бьеррума, за полезные консультации. Я благодарен также доктору Шуберту и доктору Смиту из Соединенных Штатов, а также теперешнему коллеге, доктору К. Енсену, за неоднократное обсуждение работы в лаборатории и за ценную помощь при чтении корректуры.

Английский перевод выполнен Кристенсеном.

Копенгаген, ноябрь 1940 г.

ДОПОЛНЕНИЕ 1957 ГОДА

Избранные работы автора периода 1941—1956 гг., представляющие особый интерес в связи с проблемами, затронутыми в настоящей книге:

Bjerrum J., *Kemisk Maanedstidende*, **24**, 21—27 (1943), (In Danish); *C. A.*, **38**, 5118 (1944).

Об ассоциации: $nA \rightleftharpoons A_n$. Новый метод расчета равновесий ассоциации.

Bjerrum J., *Mat.-fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **21**, № 4, 1—22 (1944).

Новый оптический метод исследования ступенчатых равновесий.

Bjerrum J., Andersen P., *Mat.-fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **22**, № 7, 1—25 (1945).

Образование аминов металлов в водном растворе. V. Устойчивость этилендиаминовых комплексных ионов цинка и кадмия и координационные числа иона металла.

Bjerrum J., *Mat.-fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **22**, № 18, 1—43 (1946).

Изучение образования ацидо-комплексов. I. Оптические исследования смесей хлорида меди (II) с другими хлоридами.

Bjerrum J., Nielsen E. J., *Acta Chem. Scand.*, **2**, 297—318 (1948).

Образование аминов металлов в водном растворе. VI. Устойчивость и светопоглощение этилендиаминовых комплексных ионов меди.

Bjerrum J., *Chem. Revs.*, **46**, 381—401 (1950).

О способности ионов металлов к комплексообразованию.

Bjerrum J., Lamm C. G., *Acta Chem. Scand.*, **4**, 997—1004 (1950).

Образование аминов металлов в растворе. VII. Образование комплексов пентаминмеди (II) с *n*-бутиламином.

Bjerrum J., *Naturwissenschaften*, **38**, 461—464 (1951).

История развития понятия кислота-основание. О целесообразности введения особого понятия антиоснования наряду с понятием кислота.

Bjerrum J., *Angew. Chem.*, **63**, 527—530 (1951).

О необходимости особого понятия антиоснования. Соображения по поводу понятий кислоты и основания.

Bjerrum J., Poulsen K. G., *Nature*, **169**, 463 (1952).

Скорости реакции и энергии активации некоторых «instantaneous» реакций комплексных ионов.

Bjerrum J., Rasmussen S. E., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 1265—1284 (1952).

Образование аминов металлов в водном растворе. VIII. Кисотно-основное равновесие, равновесие между *цис*- и *транс*-комплексами и между различными комплексами в системе этилендиаминовых комплексов кобальта (III).

Bjerrum J., Jørgensen Chr. K., *Acta Chem. Scand.*, **7**, 951—955 (1953).

Ступенчатое образование аква-ионов металлов в спиртовом растворе.

Bjerrum J., Ballhausen C. J., Jørgensen Chr. K., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1275—1289 (1954).

Исследование спектров поглощения. I. Результаты расчетов спектров и конфигурация ионов меди (II).

Bjerrum J., Poulsen K. G., Poulsen I., *Symposium on Co-ordination Chemistry*, Copenhagen, August 9—13, 1953, p. 51—55.

Исследование кинетики образования комплексных соединений.

Jørgensen Chr. K., Bjerrum J., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 180—182 (1955).

Стабилизация кристаллического поля комплексов элементов первой переходной группы.

Bjerrum J., Lamm C. G., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 216—220 (1955).

Кинетика комплексообразования. III. Скорость разложения иона гексаминхрома (III).

Rasmussen S. E., Bjerrum J., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 735—742 (1955).

Исследование многоядерных комплексов. I. Образование многоядерных гидроксо-комплексов в выдержанных растворах диакво-бис-этилендиаминовых комплексных ионов кобальта (III) и кинетика разложения иона μ -дигидроксотетраакисэтилендиаминкобальта (III).

Basolo F., Ballhausen C. J., Bjerrum J., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 810—814 (1955).

Спектры поглощения пространственных изомеров комплексов с координационным числом 6.

Poulsen I., Bjerrum J., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1407—1420 (1955).

Образование аминов металлов в растворе. IX. Теплоты и энтропии последовательных ступеней образования этилендиаминовых и триметилendiаминовых комплексов никеля (II) и меди (II).

Bjerrum J., Rein Susanne, *Suomen Kemistilehti*, **B 29**, 68—74 (1956).

Образование аминов металлов в растворе. X. Образование комплексов серебра и ртути (II) с этаноламинами.

Bjerrum J., Jørgensen Chr. K., *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, **75**, 658—664 (1956).

Стабилизация кристаллического поля и способность к комплексообразованию элементов первой переходной группы.

Bjerrum J., Adamson A. W., Bostrup O., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 329—331 (1956).

Влияние растворителя на спектры комплексных ионов.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — лиганд (молекула или ион, связанный с центральной группой).

M — центральная группа или центральный атом в соединении MA_n

n — число лигандов в соединении MA_n

N — максимальное значение n , или координационное число.

\bar{n} — среднее число лигандов, связанных с одной центральной группой, в равновесной смеси.

C_X — общая концентрация X .

$[X]$ — концентрация свободного X .

$p[X]$ — $(-\lg[X])$.

Все концентрации даны в молях или грамм-эквивалентах на литр раствора [соответственно, молярная или нормальная (н.) концентрация]. Всюду, если не делается специальной оговорки, подразумевается молярная концентрация.

СОКРАЩЕНИЯ

Me — ион металла.

en — этилендиамин.

py — пиридин.

лутео — гексамминкобальт (III).

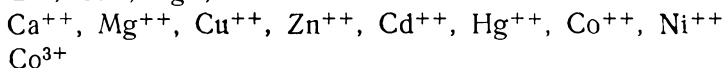
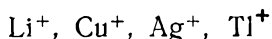
розео — аквапентамминкобальт (III).

пурпурео — хлоропентамминкобальт (III).

А. ВВЕДЕНИЕ

В ряде предыдущих работ* автор подробно исследовал условия образования и устойчивость амминов меди (I) и (II). Исследование амминов меди (II) показало, что четыре первые молекулы аммиака связаны с центральным ионом одинаково прочно, в то время как пятая молекула образует менее прочную связь. В диаммине меди (I) обе молекулы аммиака связаны с ионом меди приблизительно с одинаковой силой.

Интересно было продолжить эти исследования, изучив амины других металлов, и в каждом случае определить строение комплексов и их ступенчатые константы устойчивости. Такие исследования позволили бы более глубоко понять как значение координационного числа, так и теории Вернера в целом. С этой целью ранее начатое изучение амминов было продолжено в настоящей работе на аммиачных соединениях следующих ионов металлов:



и на соединениях этилендиамина с ионами:



В случае амминов меди удовлетворительные и воспроизводимые результаты были получены при измерении давления паров аммиака и светопоглощения, а также при использовании медного электрода. Однако применение этих методов было связано с довольно длительной и трудоемкой работой. Поэтому использование стеклянного электрода в качестве универсального прибора для быстрого и удовлетворительного исследования процесса образования амминов в растворе оказалось исключительно прогрессивным. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

* «Исследование аммиачных соединений меди». Сообщения I, II и III, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd., 11, № 5 (1931); 11, № 10 (1932); 12, № 15 (1934). В дальнейшем ссылки на эти статьи будут обозначаться соответственно I, II или III.

Если в аммиачном растворе соли металла, содержащем аммонийную соль, известны концентрации ионов водорода $[H^+]$ и ионов аммония $[NH_4^+]$, то концентрацию свободного аммиака в растворе можно вычислить по уравнению

$$[NH_3] = k_{NH_4} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[H^+]}, \quad (1)$$

где k_{NH_4} — константа кислотной диссоциации иона аммония. Зная концентрацию свободного аммиака и общие концентрации аммиака C_{NH_3} * и ионов металла C_{Me} , можно вычислить среднее число молекул аммиака, связанных в комплекс с одним атомом металла **, по уравнению

$$\bar{n} = \frac{C_{NH_3} - [NH_3]}{C_{Me}}. \quad (2)$$

Следовательно, измерением концентрации ионов водорода можно определить число связанных в комплекс молекул аммиака и концентрацию свободного аммиака.

Старые методы определения концентрации ионов водорода с использованием водородного и хингидронного электродов непригодны для изучения аминов, так как эти электроды обычно отравляются в аммиачном растворе солей металлов. Колориметрический метод, если он вообще применим, недостаточно точен. Стекланный электрод в этих случаях имеет преимущество: он позволяет измерять рН с большой точностью в любом растворе. Единственное ограничение при использовании стеклянного электрода заключается в том, что раствор не должен быть сильно щелочным ($pH > 10$), иначе он будет разъедать стекло.

При исследовании аминов почти всегда можно пользоваться этим методом. Необходимо только, чтобы процесс образования аминов был обратимым, с тем чтобы образовавшиеся амины можно было привести в равновесие со свободным амином. В большинстве случаев равновесие устанавливается мгновенно. Только в случае «инертных» аминов, например аммиачных соединений кобальта, хрома и платины, равновесие устанавливается плохо. Поэтому исследование этих аминов возможно только в тех случаях, когда удастся ускорить установление рав-

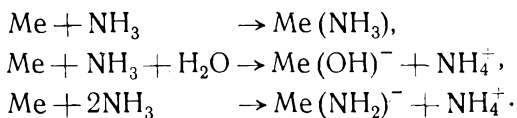
* Более точно: концентрация добавленного аммиака плюс концентрация ионов водорода в растворе.

** В предыдущих статьях эта величина была обозначена через N . В настоящей работе введено обозначение \bar{n} , а N использовали для координационного числа.

новесия применением соответствующего катализатора. Например, в случае амминов кобальта достаточно хорошим катализатором оказался активированный уголь, применение которого позволило определить прочность этих интересных комплексов, всесторонне изучавшихся в Дании.

Исследование сильно облегчается, если образование амминов начинается при достаточно малой концентрации ионов гидроксила, когда гидроксо-соединения образуются лишь в незначительных количествах. В большинстве случаев такое условие выполняется при достаточно высокой концентрации ионов аммония. Если аква-ионы металла имеют явно кислотный характер, необходимо принимать во внимание образование гидроксо-соединений. Для большинства одно- и двухзарядных ионов металлов кислотный характер не имеет большого значения. Однако кислотный характер трехзарядных ионов настолько ярко выражен, что гидроксо-соединения образуются в больших количествах, вследствие чего исследование образования амминов обычно становится невозможным. Кроме того, в отдельных случаях необходимо учитывать образование амидо-комплексов, например в системах аммиачных комплексов ртути и платины.

Образование как амминов, так и растворимых гидроксо-комплексов (и амидо-соединений) сопровождается уменьшением концентрации аммиака. Это видно из уравнений реакций для всех трех случаев:



При попытке идентифицировать эти равновесия необходимо учитывать, что образование гидроксо- и амидо-комплексов (в отличие от образования амминов) зависит от кислотности среды, которую можно варьировать, изменяя концентрацию соли аммония. Обычно измерения проводили при малой концентрации ионов металла в 0,5, 2 и 5 н. растворах нитрата аммония. Если оказывалось, что зависимость между \bar{n} [определяемым уравнением (2)] и концентрацией свободного аммиака имеет одинаковый или почти одинаковый характер при всех трех концентрациях ионов аммония, то присутствием гидроксо- или амидо-комплексов можно было пренебречь.

Если все образующиеся соединения содержат только один атом металла в молекуле или ионе то при малых концентрациях реагирующих веществ как следует из уравнения (2), \bar{n} не зависит от общей концентрации ионов металла, а зависит

только от концентрации свободного аммина. Это условие, значительно упрощающее исследование процесса комплексообразования, выполнялось во всех изученных нами системах аминов.

Настоящая работа состоит из теоретической и экспериментальной частей. В теоретической части впервые дана общая трактовка таких *равновесных систем, в которых ион (или молекула) М находится в химическом равновесии с рядом соединений MA , MA_2 , ... MA_N , образованных присоединением к М (центральной группе) одного или более лигандов А (молекул или ионов)*. Частные случаи таких систем рассматривали уже много раз, но общий случай еще не изучали. Цель такой общей трактовки заключается в том, чтобы показать, каким образом можно определить все константы равновесия и как положение равновесия в системе зависит от величины этих констант. Интересен также вопрос, как значения ступенчатых констант равновесия, особенно их соотношение, зависят от строения и пространственной структуры индивидуальных соединений. Этому вопросу посвящены главы: IV — «Теоретические соображения, касающиеся соотношений между ступенчатыми константами»; V — «Величина остаточного эффекта и лиганд-эффекта в системах со ступенчатым комплексообразованием»; VI — «Некоторые проблемы химии комплексных соединений в связи с новыми исследованиями образования аминов металлов» и VII — «О строении и пространственной структуре аминов металлов».

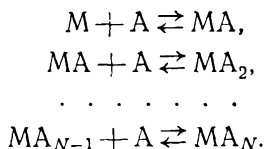
Экспериментальный материал вместе с литературными данными рассмотрен в экспериментальной части для каждого иона металла отдельно. В заключительной главе дан обзор наиболее важных результатов, полученных в настоящем исследовании.

Б. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. СТУПЕНЧАТЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. Типы ступенчатых равновесий

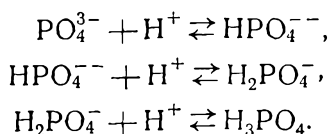
«Ступенчатой» системе, состоящей из центральной группы М и N лигандов А, соответствуют следующие равновесия:



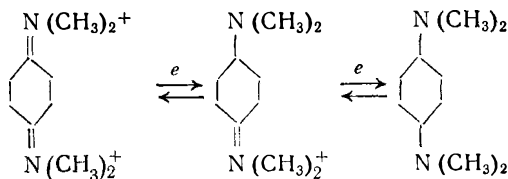
Подобного рода ступенчатые равновесия имеют место 1) в случае кислотно-основных равновесий (многоосновные кислоты); 2) в окислительно-восстановительных системах [например, при обратимом двухступенчатом окислении, открытом Михаэлисом [1] и Элемом [2], пиоцианина (феназинового производного) и красителя Вурстера] и 3) при комплексообразовании.

Примеры различных типов ступенчатых равновесий приведены ниже:

1. Кислотно-основное равновесие

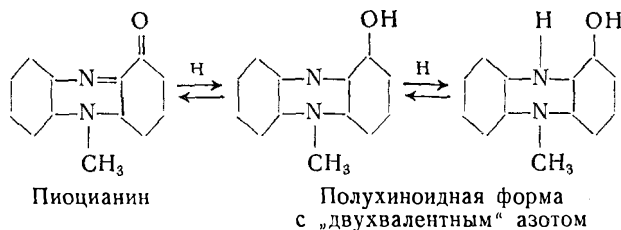


2. Окислительно-восстановительное равновесие

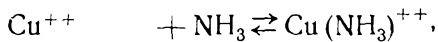


Краситель Вурстера

или



3. Равновесие комплексообразования



.



или



.



В кислотно-основной системе (в том смысле, в каком этот термин применяет Бренстед [3]), центральная группа М является *N*-кислотным основанием и MA_N — *N*-основной кислотой, образованной присоединением *N* протонов. В окислительно-восстановительной системе центральная группа М соответствует полностью окисленному, а MA_N — полностью восстановленному соединению, образованному обратимым присоединением *N* электронов или атомов водорода. Если рассматривать атом водорода как ион водорода плюс электрон, то окислительно-восстановительные процессы всегда можно формально свести к электронным процессам. Окислительно-восстановительные системы существенно отличаются от кислотно-основных тем, что в последних промежуточные соединения всегда присутствуют в различных концентрациях, а в окислительно-восстановительных системах это наблюдается очень редко. В качестве наиболее важных примеров следует отметить уже упомянутые краситель Вурстера и пиоцианин, а также равновесие между ионами $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$ и $\text{Mn}(\text{IV})$, изученное Грубеи Хуберихом [4]. В указанной системе (в отличие от других случаев изменения валентности ионов металла, например при окислении $\text{Sn}(\text{II})$ до $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Au}(\text{I})$ до $\text{Au}(\text{III})$ или $\text{Tl}(\text{I})$ до $\text{Tl}(\text{III})$) промежуточный ион

присутствует в столь большой концентрации, что его можно четко определить титрованием окислителем иона двухвалентного марганца в сернокислом растворе.

Первоначально в качестве комплексных соединений рассматривали неорганические комплексы с комплексообразующим ионом металла. Однако это понятие значительно шире, так что молекулярные соединения между органическими дипольными молекулами также следует считать комплексными соединениями. Педерсен [5] исследовал пикрат анилина как пример ступенчатого образования органического молекулярного соединения. В системе неорганических комплексов M представляет собой сольватированный центральный ион и MA_N — координационно насыщенный комплексный ион. Образование комплексного иона, надо полагать, происходит во всех возможных промежуточных ступенях, причем оно связано с отщеплением соответствующего числа молекул растворителя. Комплексные соединения, образованные ионами металла и ионами растворителя (в водных растворах — это гидроксо-комплексы) представляют исключение, так как они могут образовываться непосредственно из сольватированных ионов металла отщеплением ионов водорода. В связи с этим важно заметить, что для трактовки равновесия в системе и для вычисления N констант равновесия не имеет никакого значения, участвуют молекулы растворителя в реакции или нет (при условии, что активность растворителя можно считать постоянной).

2. Ступенчатые константы равновесия и функция образования

Исследование лучше всего проводить в водном растворе с высокой постоянной концентрацией нейтральной соли и малыми концентрациями реагирующих веществ. В этом случае активность молекул и ионов будет пропорциональна соответствующим концентрациям [6].

При таких условиях справедливы следующие выражения для концентрационных констант равновесия:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{[MA]}{[M][A]}, \\ k_2 &= \frac{[MA_2]}{[MA][A]}, \\ &\dots \dots \dots \\ k_N &= \frac{[MA_N]}{[MA_{N-1}][A]}. \end{aligned} \quad (1)$$

В теоретическом отношении наибольший интерес представляют термодинамические константы, т. е. концентрационные константы при бесконечном разбавлении. Если концентрационные константы определены при различных концентрациях солей, то термодинамические константы можно вычислить экстраполяцией на нулевую концентрацию солей. Экстраполяцию легко провести, если лигандом служит нейтральная молекула, так как в этом случае концентрационные константы незначительно отличаются от термодинамических констант и, кроме того, изменяются почти линейно с концентрацией. Если лигандом является ион, то термодинамическую константу можно определить только, если возможны измерения в очень разбавленном растворе, где связь между концентрацией и активностью выражается законом Дебая — Гюккеля. В противном случае найденную концентрационную константу можно лишь грубо привести к нулевой концентрации солей, применив то или иное эмпирическое уравнение, например «уравнение кубического корня» Н. Бьеррума (последнее, вообще говоря, выражает состояние более концентрированных растворов электролитов лучше, чем уравнение Дебая — Гюккеля).

Концентрационные константы всегда можно определить, если известно \bar{n} , среднее число лигандов, связанных с M ;

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2[MA_2] + \dots + N[MA_N]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_N]}, \quad (2)$$

как функция концентрации свободного лиганда. Подставив в формулу (2) выражения констант устойчивости (1) * и разделив на $[M]$ числитель и знаменатель, получим

$$\bar{n} = \frac{k_1[A] + 2k_1k_2[A]^2 + \dots + Nk_1k_2\dots k_N[A]^N}{1 + k_1[A] + k_1k_2[A]^2 + \dots + k_1k_2\dots k_N[A]^N}. \quad (3)$$

Эту функцию, выражающую зависимость между \bar{n} и концентрацией свободного лиганда $[A]$, в дальнейшем будем называть *функцией образования системы соединений*. Величину

$$p[A] = -\lg[A]$$

в соответствии с установившейся практикой будем называть показателем концентрации лиганда, а кривую зависимости между \bar{n} и $p[A]$ — кривой образования системы соединений.

* В дальнейшем, k_1, k_2, \dots, k_N применяют для обозначения констант устойчивости и только в нескольких случаях, специально оговоренных, используют для обозначения соответствующих констант диссоциации.

Функцию образования можно вычислить в тех случаях, когда имеются методы определения концентрации свободного лиганда в присутствии MA_n -соединений. Если известна концентрация свободного лиганда, функцию образования можно вычислить непосредственно из уравнения

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n [MA_n]}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} [MA_n]}, \quad (4)$$

где C_A — общая концентрация лиганда, C_M — общая концентрация M и MA_n -соединений ($n = 1, 2, \dots, N$). Очевидно, уравнение (4) пригодно для определения \bar{n} только в том случае, если концентрация свободного лиганда значительно меньше общей его концентрации, так что можно определить их разность. Чтобы применять уравнение (4) к системам, где образование комплексов впервые начинается при высокой концентрации лиганда, необходимо исходить из высоких общих концентраций C_A и C_M . Это делает невозможным простое применение концентрационного закона действия масс и усложняет вычисление концентрации свободного лиганда. Тем не менее в этом случае \bar{n} можно вычислить введением соответствующей поправки на солевую ошибку. Метод такого расчета приведен в экспериментальной части настоящей работы, в главе об образовании аминов в аммиачных растворах солей магния, кальция и лития.

Степень образования системы соединений определим как

$$\alpha = \frac{\bar{n}}{N}. \quad (5)$$

Вводя аналогичное выражение для степени образования индивидуальных соединений

$$\alpha_n = \frac{[MA_n]}{C_M}, \quad (6)$$

получим следующее уравнение, выражающее зависимость между \bar{n} , числом лигандов в промежуточном соединении и его степенью образования (см. стр. 30).

$$\bar{n} = n + \frac{d \lg \alpha_n}{d \lg [A]}. \quad (7)$$

Если известна концентрация M или одного из MA_n -соединений как функция концентрации свободного лиганда, то \bar{n} можно вычислить графически по наклону касательной к кривой

$\lg \alpha_n - p[A]$ [уравнение (7)]. Уравнением (7) можно пользоваться во всех случаях, но особенно важно, что оно позволяет вычислить \bar{n} в случае $C_A \sim [A]$, где уравнение (4) неприменимо.

3. Экспериментальные методы

Универсальным методом, применяемым при исследовании кислотно-основных систем, является определение концентрации водородных ионов колориметрически, кинетически или электрометрически при помощи стеклянного, водородного или хингидронного электродов. В случае окислительно-восстановительных равновесий активность электронов определяют измерением потенциала платинового электрода или при помощи окислительно-восстановительного индикатора.

В случае комплексных соединений не существует какого-либо общего метода определения концентрации свободного лиганда. Если лиганд обладает в достаточной степени кислотными (или основными) свойствами, концентрацию свободного лиганда можно определить, применяя водородный электрод в растворах, имеющих известную концентрацию соответствующего основания (кислоты). Этот метод был использован в настоящем исследовании при изучении аминов металлов. В других случаях (ацидо-комплексы) концентрацию свободного лиганда можно иногда определить при помощи металлического электрода второго рода. Примером этого может служить определение иона хлора хлорсеребряным электродом. При определении концентрации одного из комплексных соединений, особенно концентрации самой центральной группы, наиболее эффективным методом является измерение концентрации ионов металла при помощи металлического электрода или, в частном случае, при помощи окислительно-восстановительного электрода. Примером применения последнего является измерение активности ионов железа (III) в растворах его комплексных солей при использовании ферриферро-электрода. Следует отметить также, что концентрацию гексамминкобальта (II) в аммиачных растворах кобальта (II) в данном исследовании определяли аналогичным способом.

Среди неэлектрометрических методов, позволяющих определить концентрацию свободного лиганда или комплексных соединений, можно назвать определение растворимости, давления пара или метод распределения. По сравнению с названными методы, подобные определению электропроводности, чисел переноса, точки замерзания или светопоглощения, имеют малое значение для исследования сложных систем, так как с их помощью обычно определяют некоторые свойства только всей системы.

Такие методы больше всего подходят для проверки правильности расчета констант, проведенного на основании непосредственного определения равновесных концентраций, но в некоторых случаях они, конечно, могут дать ценные сведения.

Обычно (но не всегда) равновесие устанавливается мгновенно. Если же равновесие устанавливается достаточно медленно и его можно зафиксировать, например внезапным охлаждением или удалением катализатора, то константы равновесия можно определить чисто химическими методами. Примером первого метода является определение Н. Бьеррумом шести констант устойчивости для роданидов хрома анализом охлажденных равновесных растворов [7]. Второй метод (анализ после удаления катализатора) использовали в настоящем исследовании при определении констант устойчивости амминов кобальта (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Michaelis L., J. Am. Chem. Soc., **53**, 2953 (1931); Friedheim E., Michaelis L., J. Biol. Chem., **91**, 355 (1931).
2. Elema B., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **50**, 807 ((1931).
3. Brønsted J. N., Rec. trav. chim., Pays-Bas, **42**, 718 (1923).
4. Grube, Huberich, Z. Electrochem., **29**, 8 (1923).
5. Pedersen K. J., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2615 (1934).
6. Bjerrum N., Studier over basiske Kromiforbindelser, Doctoral Thesis, 1908; Brønsted J. N., Medd. Kgl. Vet-Akad.'s Nobelinstitut, **5**, № 25 (1919).
7. Bjerrum N., Z. anorg. Chem., **119**, 179 (1921).

II. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ

1. Статистический случай

Согласно Адамсу [1] и Вегшейдеру [2], исходя из статистических соображений, можно приближенно найти отношение между ступенчатыми константами. Если принять, что способность соединения MA_n к отщеплению лиганда пропорциональна n , а способность к присоединению лиганда пропорциональна $N - n$, то из соответствующих стехиометрических уравнений образования соединений хорошо видно, что N ступенчатых констант пропорциональны величинам

$$\frac{N}{1}, \frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-n+1}{n}, \frac{N-n}{n+1}, \dots, \frac{2}{N-1}, \frac{1}{N}.$$

Следовательно, если можно пренебречь влиянием таких факторов, как асимметрия, химические и электрические силы, то статистические соображения приводят к следующим выражениям для отношения двух ступенчатых констант:

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

2. С л у ч а й $N = 2$

Рассмотрим сначала частный случай $N = 2$. Для этого введем фактор рассеяния x , определяемый уравнением

$$\frac{k_1}{k_2} = 4x^2,$$

где коэффициент перед x^2 выбран таким, чтобы отношение между константами в точности соответствовало статистическому при $x = 1$. Чтобы получить наибольшую симметрию, выразим k_1 и k_2 через среднюю* константу k :

$$k_1 = 2xk \text{ и } k_2 = \frac{1}{2x}k.$$

* Имеется в виду среднее геометрическое. — Прим. перев.

Подставив эти выражения в уравнение функции образования, получим

$$\bar{n} = \frac{2xk[A] + 2k^2[A]^2}{1 + 2xk[A] + k^2[A]^2}. \quad (2)$$

При $\bar{n} = 1$ (средняя точка кривой) это уравнение имеет решение $k[A] = 1$, т. е. *средняя константа системы соединений равна обратному значению концентрации лиганда при степени образования 0,5*.

Зависимость между фактором рассеяния x и наклоном кривой можно найти дифференцированием функции образования по концентрации лиганда. Наклон кривой определяется уравнением (3) *

$$\delta = \frac{d\bar{n}}{d \ln [A]} = -0,4343 \frac{d\bar{n}}{d p [A]}. \quad (3)$$

Произведя дифференцирование, получим

$$\delta = \frac{2xk[A] + 4k^2[A]^2 + 2xk^3[A]^3}{(1 + 2xk[A] + k^2[A]^2)^2}. \quad (4)$$

Это выражение равно нулю при бесконечно малых или бесконечно больших значениях $k[A]$. Чтобы определить значение $k[A]$ и x , при которых наклон кривой образования имеет максимумы и минимумы, продифференцируем его по концентрации лиганда

$$\frac{d\delta}{d[A]} = -2k \frac{(k^2[A]^2 - 1)(xk^2[A]^2 - (2x^2 - 4)k[A] + x)}{(1 + 2xk[A] + k^2[A]^2)^3}. \quad (5)$$

Это выражение равно нулю при $k[A] = \pm 1$ и при

$$k[A] = \frac{x^2 - 2 \pm \sqrt{(x^2 - 1)(x^2 - 4)}}{x}.$$

Для значений $x > 2$ подкоренное выражение всегда положительно и наклон имеет максимум ** при двух соответствующих значениях $k[A]$, в то время как минимум находится в средней точке кривой при $k[A] = 1$. При $x \leq 2$ наклон имеет максимум в средней точке кривой, но никаких других максимумов или

* В действительности наклон кривой образования равен $\frac{d\bar{n}}{d p [A]} = -2,3\delta$. Об этом следует помнить при рассмотрении кривых образования. Автор вводит величину δ , чтобы оперировать с положительными величинами и избавиться от постоянного множителя 2,3. — *Прим. перев.*

** Здесь, как и в дальнейшем при рассмотрении экстремумов наклона, автор имеет в виду абсолютную величину наклона. (См. предыдущее прим. перев.) — *Прим. перев.*

минимумов не имеет, так как $k[A]$ по своему смыслу никогда не может быть ни отрицательным, ни мнимым числом.

На рис. 1 представлены кривые образования системы соединений с $k = 1$ для случаев $x = 0, 1, 2, 10$ и 100 .

Из рисунка видно, что при значениях $x > 100$ две ступени полностью разделяются и ступенчатые константы при этих условиях равны обратным значениям концентрации лиганда при

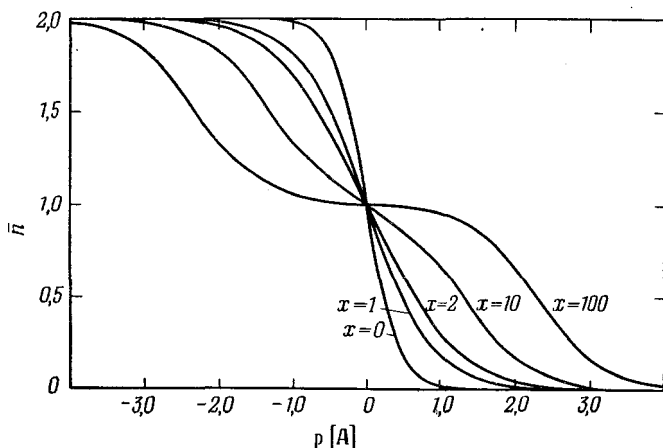


Рис. 1. Кривая образования системы соединений с $N = 2$ и $k = 1$, рассчитанная для различных значений фактора рассеяния x .

$\bar{n} = 0,5$ и $1,5$. С уменьшением x три точки перегиба кривой сближаются и, наконец, сливаются в одну в средней точке кривой. Это происходит при $x = 2$, так как при этом значении фактора рассеяния $k[A] = 1$ является тройным корнем уравнения (5). То, что три точки перегиба сливаются в одну при $x = 2$, т. е. при отношении между константами, равном 16, было уже показано Ауэрбахом и Смольчиком [3]. При $x = 1$ уравнение кривой образования становится особенно простым

$$x = 1, \quad \bar{n} = \frac{2k[A]}{1 + k[A]}. \quad (6)$$

Это выражение показывает, что в статистическом случае, где отношение между ступенчатыми константами равно 4, степень образования системы соединений $\alpha = \bar{n}/2$ выражается тем же уравнением, что и для одноступенчатого процесса.

Уравнение (4) дает зависимость между фактором рассеяния x и наклоном кривой δ . Чтобы найти наклон в средней точке

кривой, в уравнение надо подставить $k[A] = 1$. В дальнейшем наклон в средней точке будем обозначать через Δ :

$$\Delta = \frac{1}{1+x} \quad \text{или} \quad x = \frac{1-\Delta}{\Delta}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что при $x = 0$ (это означает, что соединение МА вообще не существует) кривая образования имеет теоретически максимальный наклон $\Delta = 1$.

Впервые уравнения, фактически идентичные уравнениям (6) и (7), были выведены Ауэрбахом и Смольчиком [3] применительно к ацидиметрическому титрованию. Позднее Элема [4] получил аналогичные выражения и, используя их, вычислил для пиоцианина константу полухиноидной дисмутации из наклона в средней точке кривой, построенной в координатах процент окисления — окислительно-восстановительный потенциал.

3. Общий случай

Если произведение констант $k_1 k_2 k_3, \dots, k_n$ обозначить через K_n , уравнение функции образования в общем случае будет иметь вид

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n K_n [A]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [A]^n}. \quad (8)$$

N может принимать любые целые положительные значения. Суммирование проводится по всем целым положительным значениям n от 1 до N .

После преобразования уравнения (8) и дифференцирования по концентрации лиганда получим

$$\frac{d\bar{n}}{d[A]} \left(1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [A]^n \right) + \bar{n} \cdot \sum_{n=1}^{n=N} n K_n [A]^{n-1} = \sum_{n=1}^{n=N} n^2 K_n [A]^{n-1}.$$

Из этого уравнения вычислим δ [см. уравнение (3)]:

$$\delta = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n(n - \bar{n}) K_n [A]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [A]^n}. \quad (9)$$

Степень образования индивидуального соединения выражается следующим уравнением (см. стр. 23):

$$\alpha_n = \frac{K_n [A]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [A]^n}, \quad (10)$$

$$\sum_{n=0}^{n=N} \alpha_n = 1 \quad \text{и} \quad \sum_{n=1}^{n=N} n \alpha_n = \bar{n}.$$

Путем преобразования уравнения (10) и дифференцирования по концентрации лиганда получим

$$\frac{d\alpha_n}{d[A]} \left(1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [A]^n \right) + \alpha_n \cdot \sum_{n=1}^{n=N} n K_n [A]^{n-1} - n K_n [A]^{n-1} = 0.$$

Используя выражение (8) и вводя

$$\frac{d \lg \alpha_n}{dp [A]} = - \frac{d \ln \alpha_n}{d \ln [A]} = - \frac{[A] d \alpha_n}{\alpha_n d [A]},$$

можно представить предыдущее уравнение в виде

$$\bar{n} = n + \frac{d \lg \alpha_n}{dp [A]}. \quad (11)$$

Как уже было отмечено (стр. 24), это уравнение имеет большое значение для исследования кривых образования, так как оно применимо в области, где общая концентрация лиганда и концентрация свободного лиганда — величины одного порядка. В частном случае, когда степень образования α_n можно определить по изменению потенциала электрода, уравнение (11) принимает следующий вид:

$$\left| \frac{dE}{dp [A]} \right| = \frac{2,3 RT}{F} (\bar{n} - n). \quad (12)$$

Уравнение (12) и выводимые из него уравнения часто применяли в литературе для случая целочисленных значений \bar{n} и n . Хорошо известное уравнение Бодлендера [5] для определения «состава комплекса» в растворах комплексной соли металла выведено для этого случая. Однако уравнение (12) выведено без такого условия. Таким образом, уравнение (12) действительно также и для дробных значений n и представляет поэтому обобщение уравнения Бодлендера. Применимость уравнения (12) для дробных значений \bar{n} важна не только для химии комплексных соединений. Это уравнение можно применять, например,

при вычислении изменения наклона кривой потенциала (в координатах потенциал — рН) для окислительно-восстановительной системы красящих веществ не только на прямолинейных участках кривой, но также и в той области, где один из компонентов присоединяет или отщепляет ион водорода *.

4. Некоторые частные формулы

Исследуем функцию образования более подробно. Предположим, что отношение между ступенчатыми константами выражается уравнением

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = f x^2, \quad (13)$$

где коэффициент

$$f = \frac{(N - n + 1)(n + 1)}{(N - n)n}$$

является статистической величиной, а фактор рассеяния x — постоянная величина для всей системы соединений; он может принимать любые значения от 0 до ∞ . Уравнение (13) уже было использовано в частном случае при $N = 2$, где оно вообще применимо. Для $N = 3$ оно действительно, если кривая образования симметрична. Часто это уравнение справедливо также и в случае $N > 3$, например в системах амминов с $N = 4$ или 6, исследованных в настоящей работе.

Если считать уравнение (13) справедливым, то можно получить ряд простых соотношений. Несмотря на свою ограниченную применимость, они представляют большой интерес, так как позволяют определять ступенчатые константы, особенно в случае систем соединений с $x \leq 1$.

Как и в случае $N = 2$, выразим ступенчатые константы через среднюю константу k и таким образом получим наибольшую симметрию

$$k_n = \frac{N - n + 1}{n} k x^{N+1-2n}. \quad (14)$$

Используя это уравнение, вычислим произведение ступенчатых констант

$$K_n = k_1 k_2 k_3 \dots k_n = \binom{N}{n} k^n x^{n(N-n)}, \quad (15)$$

где $\binom{N}{n}$ означает биномиальный коэффициент $\frac{N!}{(N-n)!n!}$.

* Ср. [6].

В частном случае $n = N$, коэффициент $\binom{N}{n}$ равен 1 и $K_N = k^N$. Подставив выражение (15) в формулу (8), получим следующее уравнение функции образования:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n \binom{N}{n} k^n [A]^n x^{n(N-n)}}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \binom{N}{n} k^n [A]^n x^{n(N-n)}}. \quad (16)$$

Комбинируя при суммировании члены, соответствующие n и $(N-n)$, по парам, найдем, что в средней точке кривой $\bar{n} = \frac{N}{2}$ $k[A] = 1$. Таким образом, *средняя константа равна общему значению концентрации лиганда при степени образования 0,5*. Ранее это было показано для частного случая $N = 2$. Этот вывод оправдывается во всех случаях, когда кривая образования симметрична.

Уравнение наклона кривой образования легко получить подстановкой выражения (15) в общее уравнение (9). Автор ограничивается рассмотрением наклона Δ в средней точке кривой. Приняв $\bar{n} = \frac{N}{2}$ и $k[A] = 1$, получим

$$\Delta = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n \left(n - \frac{N}{2}\right) \binom{N}{n} x^{n(N-n)}}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \binom{N}{n} x^{n(N-n)}}. \quad (17)$$

Эта формула выражает зависимость между наклоном в средней точке кривой и фактором рассеяния x при любых значениях N . Подставив в формулу $N = 1$, для одноступенчатой системы получим постоянный наклон $\Delta = 1/4$. При $N = 2$ получим уравнение, ранее выведенное для двухступенчатой системы

$$\Delta = \frac{1}{1+x}.$$

5. Форма кривой образования

На рис. 2 графически представлена зависимость для различных значений N , выраженная уравнением (17), между наклоном в средней точке и фактором рассеяния x . Из рисунка видно, что

при возрастании x наклон в средней точке кривых образования четным N стремится к нулю. В то же время при нечетных N наклон в средней точке стремится к максимальному значению $\Delta = 1/4^*$, соответствующему одноступенчатой системе.

Если рассматривать не только наклон в средней точке, но и кривую образования, то станет видно, что при достаточно больших x кривая становится волнообразной с минимальным** наклоном в области целочисленных значений n и максимальным

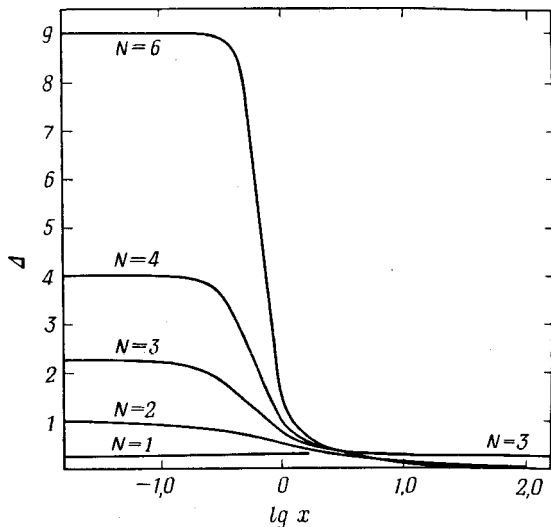


Рис. 2. Зависимость наклона в средней точке кривой образования Δ от фактора рассеяния x .

наклоном при всех половинных значениях \bar{n} . С уменьшением x «волны» кривой постепенно сглаживаются. Как показано выше, в случае $N = 2$ перегибы кривой сливаются в один при факторе рассеяния, равном 2, но для общего случая соответствующее значение x определить трудно. При достаточно малом значении x кривая будет иметь один перегиб в средней точке вместо $(2N - 1)$ -точек перегиба в случае волнообразной кривой. Рис. 2 показывает, что наклон кривой в точке перегиба сильно возрастает с уменьшением значения x , особенно в области

* Следует учесть, что в действительности наклон в средней точке кривой образования равен $-2,3 \Delta$ (см. прим. стр. 27). Поэтому минимальное значение $\Delta = 1/4$ (см. рис. 2) не равняется, а только соответствует максимальному наклону кривой образования. Отсюда следует, что автор допускает неточность, называя $\Delta = 1/4$ максимальным наклоном. — Прим. перев.

** См. прим. стр. 27.

$x \simeq 1$, до тех пор пока при $x = 0$ не получится самая крутая кривая с $\Delta = \frac{N^2}{4}$:

$$x = 0, \quad \bar{n} = \frac{Nk^N[A]^N}{1 + k^N[A]^N}. \quad (18)$$

В статистическом случае, когда $x = 1$, функция образования после применения формулы биномиального коэффициента и сокращения множителя $(1 + k[A])^{N-1}$ примет вид

$$x = 1, \quad \bar{n} = \frac{Nk[A]}{1 + k[A]}. \quad (19)$$

Уравнение (19) показывает, что в статистическом случае при любых значениях N , а не только при $N = 2$ (см. стр. 28), степень образования выражается уравнением, действительным для одноступенчатого процесса. Этот интересный результат ранее был получен Паули и Валко [7], которые, вероятно, первые отметили, что N -основная кислота в статистическом случае ведет себя точно так же, как одноосновная кислота с константой диссоциации, равной средней константе многоосновной кислоты.

6. Наклон кривой образования систем с $N \rightarrow \infty$

Для упрощения уравнения (17) в случае $x > 1$ разделим числитель и знаменатель на член, содержащий x в высшей степени, и затем расположим члены в порядке убывания степени x . Тогда увидим, что показатель $n(N - n)$ имеет наибольшее значение при $n = \frac{N}{2}$ (когда N четное) и при $n = \frac{N}{2} + 1$ (когда N нечетное). Если ввести величину H и параметр t посредством следующих уравнений:

$$N - \text{четное:} \quad N = 2H, \quad n = H + t \quad \text{и} \quad H - t,$$

$$N - \text{нечетное:} \quad N = 2H + 1, \quad n = H + 1 + t \quad \text{и} \quad H - t,$$

то получим (отдельно для четных и нечетных N):

$$N = 2H, \quad \Delta = \frac{\sum_{t=0}^{t=H} \frac{H! H!}{(H+t)! (H-t)!} \cdot t^2 x^{-t}}{-\frac{1}{2} + \sum_{t=0}^{t=H} \frac{H! H!}{(H+t)! (H-t)!} x^{-t}}, \quad (20)$$

$$N = 2H + 1, \quad \Delta = \frac{\sum_{t=0}^{t=H} \frac{(H+1)! H!}{(H+1+t)! (H-t)!} \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 x^{-t(t+1)}}{\sum_{t=0}^{t=H} \frac{(H+1)! H!}{(H+1+t)! (H-t)!} x^{-t(t+1)}}. \quad (21)$$

Эти формулы полностью эквивалентны уравнению (17), если суммирование проводить по всем целочисленным значениям t в указанных пределах. Когда t принимает свое наибольшее значение, $(H+t)!(H-t)!$ и $(H+1+t)!(H-t)!$ будут равны $N!$. Очевидно формулы содержат x в отрицательной степени, которая сильно возрастает с увеличением t . Это означает, что практически при вычислении наклона в средней точке необходимо пользоваться лишь очень малым числом членов, если только x несколько больше 1. Если $N \rightarrow \infty$, то формулы (20) и (21) примут следующий вид:

$$N(\text{четное}) \rightarrow \infty, \Delta = \frac{\sum_0^t t^2 x^{-t^2}}{-\frac{1}{2} + \sum_0^t x^{-t^2}}, \quad (22)$$

$$N(\text{нечетное}) \rightarrow \infty, \Delta = \frac{\sum_0^t \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 x^{-t(t+1)}}{\sum_0^t x^{-t(t+1)}}. \quad (23)$$

Рассматривая кислотно-основную диссоциацию протеинов, Линдерстрём-Ланг [8] нашел очень простое уравнение наклона кривой образования, справедливое для систем с большими значениями N . Если ввести обозначения, принятые здесь, то формулу Линдерстрём-Ланга можно записать в следующем виде:

$$\Delta = \frac{1}{2 \ln x + \frac{4}{N}}. \quad (24)$$

Это уравнение, которое, как можно видеть, справедливо в статистическом случае $(\ln x = 0, \Delta = \frac{N}{4})$, воспроизводит с удовлетворительным приближением наклон кривой образования в ее центральной части для значений x , близких к его значению в статистическом случае. Для значений x , больших критического, при котором кривая образования становится волнообразной, уравнение (24) дает не максимальный и минимальный наклон в средней точке кривой, подобно выведенным здесь уравнениям, а средний наклон в центральной части кривой независимо от ее «волнообразности». Это видно из табл. 1, в которой для систем с $N \rightarrow \infty$ приведен наклон в средней точке кривой, вычисленной по формуле Линдерстрём-Ланга, а также

Таблица 1

НАКЛОН В СРЕДНЕЙ ТОЧКЕ (Δ) ДЛЯ СИСТЕМЫ
СОЕДИНЕНИЙ ПРИ $N \rightarrow \infty$

x	Δ из (22)	Δ из (23)	$\Delta = \frac{1}{2 \ln x}$
1,5	1,2331	1,2330	1,2331
2	0,7213	0,7215	0,7214
3	0,453	0,458	0,455
4	0,352	0,369	0,361
10	0,167	0,270	0,217
100	0,020	0,250	0,109

по формулам (22) и (23). Следует отметить, в частности, что все три формулы дают практически одинаковые значения наклона при $x = 2$. Данные таблицы ясно показывают, что фактор рассеяния ($x = 2$ при $N = 2$), при котором сливаются точки перегиба, имеет почти то же значение при $N = \infty$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams, J. Am. Chem. Soc., **38**, 1503 (1916).
2. Wegscheider, Monatshefte (Wien), **16**, 153 (1895).
3. Auerbach, Smolczyk, Z. physik. Chem., **110**, 65 (1924).
4. Elema, J. Biol. Chem., **100**, 149 (1933).
5. Bodländer, Festschrift für R. Dedekind, Braunschweig (1901).
6. Clark, Cohen, Public Health Reports, **38**, № 13, 666 (1923).
7. Pauli, Valkó, Elektrochemie der Kolloide, Wien, S. 112 (1929).
8. Linderstrøm-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Sér. chim., **15**, № 7 (1924).

III. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ СИСТЕМЫ СОЕДИНЕНИЙ

Вычисление констант равновесия системы соединений, кривая образования которой экспериментально определена, всегда можно свести к решению системы из N линейных уравнений с N неизвестными. Это следует непосредственно из уравнения функции образования, которое можно записать в следующей форме (считая произведения констант K_n неизвестными):

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)[A]k_1 + (\bar{n} - 2)[A]^2K_2 + \dots + (\bar{n} - N)[A]^NK_N = 0. \quad (1)$$

Каждая точка кривой образования дает уравнение такого вида. Поэтому для определения всех констант достаточно взять N (или более) точек кривой. Однако решение N линейных уравнений с применением теории детерминантов довольно трудоемко. Значительно быстрее получается решение путем последовательных приближений ряда промежуточных констант, что и проделано в настоящей работе.

В литературе описано несколько более или менее специальных методов вычисления констант диссоциации многоосновных кислот (или многокислотных оснований) по данным титрования. Из этих методов для нас представляет особый интерес метод, примененный Симсом [1]. Симс исходит из того факта, что кривая титрования многоосновной кислоты похожа на кривую титрования смеси соответствующего числа одноосновных кислот, и вычисляет ряд констант равновесия реакций титрования особым методом приближения, предположив, что титруемый раствор является смесью одноосновных кислот. Истинные константы равновесия вычисляют из найденных констант равновесия реакций титрования, используя специально выведенные формулы. Метод Симса в общем более сложен и менее удобен, чем описываемый ниже метод, в котором ступенчатые константы определяют непосредственным приближением ряда промежуточных констант.

1. Метод вычисления ступенчатых констант, применяемый в настоящей работе

а. Определение ряда промежуточных констант

Для определения промежуточных констант системы соединений можно использовать или 1) обратные значения концентрации лиганда при всех половинных значениях \bar{n} , т. е. при $\bar{n} = 1/2, 1 1/2, 2 1/2, \dots, N - 1/2$, или 2) наклон кривой образования в ее средней точке. Первый метод основан на том, что раствор с $\bar{n} = n - 1/2$ должен содержать приблизительно равные количества соединений MA_{n-1} и MA_n . Это приводит непосредственно к выражению

$$k_n = \left(\frac{1}{[A]} \right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Во втором методе по наклону в средней точке Δ вычисляют среднее значение фактора рассеяния x и, используя концентрацию свободного лиганда, вычисляют среднюю константу системы соединений

$$k = \left(\frac{1}{[A]} \right)_{\bar{n}=\frac{N}{2}}.$$

Промежуточные константы определяют по следующему уравнению (см. стр. 31):

$$k_n = \frac{N - n + 1}{n} \cdot k \cdot x^{N+1-2n}. \quad (3)$$

По виду кривой образования можно судить, какой из двух методов даст в данном случае лучшие результаты. При $x > 1$ уравнение (2) дает лучшее приближение, если только кривая образования заметно волнообразна. От области значений x , при которых точки перегиба сливаются, до $x = 1$ применимы уравнения (2) и (3). Однако в соответствии с настоящей работой (см. табл. 17, 33, 46) уравнение (3) обычно дает лучшее приближение. Положение совершенно меняется, если значение x настолько мало, что $k_n < k_{n+1}$. В этом случае уравнение (3) дает хорошее приближение, если только кривая образования достаточно симметрична, тогда как уравнение (2) совсем неприменимо. Последнее непосредственно следует из того факта, что константы, вычисленные по уравнению (2), должны удовлетворять условию $k > k_{n+1}$ (так как наклон кривой образования не может менять знак).

Уравнение (3) можно применять только после того, как вычислен фактор рассеяния x . Легче всего этот фактор определить

при помощи кривых, которые, подобно кривым рис. 2, представляют собой зависимость между наклоном в средней точке (Δ) и $\lg x$ для различных значений N . Уравнение наклона в средней точке можно решить относительно x только при $N = 2$ или 3. В этих случаях получим

$$N=2, x = \frac{1-\Delta}{\Delta} \text{ и } N=3, x = \frac{9-4\Delta}{12\Delta-3}.$$

6. Последовательное приближение

Если известен ряд значений ступенчатых констант, то известны также и произведения констант. Поэтому их можно уточнить методом последовательных приближений, используя уравнение (1). Однако более тщательное изучение показывает, что значительно выгоднее уточнять значения самих ступенчатых констант. Имея это в виду, ступенчатые константы подставили в уравнение (1) и решили его относительно k_n . Таким образом получили следующее выражение:

$$k_n = \frac{1}{[A]} \cdot \frac{\sum_{t=0}^{t=n-1} \frac{\bar{n} - n + 1 + t}{[A]^t k_{n-1} k_{n-2} \dots k_{n-t}}}{\sum_{t=0}^{t=N-n} (n - \bar{n} + t) [A]^t k_{n+1} k_{n+2} \dots k_{n+t}}. \quad (4)$$

Параметр t принимает все целочисленные значения в указанных пределах.

Парные значения \bar{n} и $[A]$ из области, где k_n является наиболее определяющей величиной, подставляют в уравнение (4), если оно используется как формула для приближения. Наиболее выгодно использовать значение $\bar{n} = n - 1/2$. В этом случае, умножив числитель и знаменатель на 2, можно переписать уравнение (4) в виде

$$k_n = \left(\frac{1}{[A]} \right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} \cdot \frac{1 + \sum_{t=1}^{t=n-1} \frac{1+2t}{[A]^t k_{n-1} k_{n-2} \dots k_{n-t}}}{1 + \sum_{t=1}^{t=N-n} (1+2t) [A]^t k_{n+1} k_{n+2} \dots k_{n+t}}. \quad (5)$$

Эта операция позволила выразить k_n как промежуточную константу [согласно уравнению (2)], умноженную на дробь, числитель и знаменатель которой имеют вид: $1 +$ сумма поправочных членов. Ранее [1, стр. 18] автор уже применял выведенную

здесь формулу для частного случая $N = 4$ [при определении методом последовательных приближений четырех констант устойчивости системы комплексов тетраминмеди (II)]. В настоящей работе этот метод с успехом использован для определения точных значений констант ряда систем с $N = 3, 4$ или 6. Формула применима не при всех условиях. В случае когда фактор рассеяния $x \leq 1$, сумма поправочных членов обычно настолько велика, что формула, если вообще и дает сходящиеся результаты, то только после очень большого числа приближений. Оказалось, что определение точных пределов, в которых формула дает сходящиеся результаты, связано с большими математическими трудностями. Поэтому, говоря о пригодности формулы, приходится сослаться на чисто практические результаты в экспериментальной части этой работы.

Вполне естественно, что вычисление ступенчатых констант методом последовательных приближений осложняется при малых значениях x , если учесть, какая точность экспериментальных данных требуется для вычисления всего ряда констант по единственной \int -образной кривой, лишь незначительно отличающейся от самой крутой теоретической кривой. Если $x \ll 1$, следует ограничиться тем, что приравнять константы к промежуточным константам, согласно уравнению (3), и установить порядок величины констант для промежуточных соединений между M и MA_N .

ЛИТЕРАТУРА

1. Simms H. S., J. Am. Chem. Soc., **48**, 1239 (1926).

IV. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ СТУПЕНЧАТЫМИ КОНСТАНТАМИ

Логарифм отношения ступенчатых констант, или *полный эффект*

$$T_{n,n+1} = \lg \frac{k_n}{k_{n+1}}, \quad (1)$$

представим в виде суммы двух величин

$$T_{n,n+1} = S_{n,n+1} + L_{n,n+1}. \quad (2)$$

В этом выражении $S_{n,n+1}$, или *статистический эффект*, представляет собой часть отношения констант, обусловленную чисто статистическими причинами, а также неравноценностью координационных мест. Здесь допущено некоторое отклонение от обычной точки зрения, а именно: влияние разнородных координационных положений включено в статистический эффект, но это сделано из практических соображений. Другая часть полного эффекта, *лиганд-эффект* $L_{n,n+1}$, прямо или косвенно определяется присоединяющимися лигандами. Из лиганд-эффекта выделим электростатическую часть этой величины

$$E_{n,n+1} = L_{n,n+1} - R_{n,n+1}. \quad (3)$$

$E_{n,n+1}$, или *электростатический эффект*, представляет собой часть лиганд-эффекта, электростатическую по своей природе, которая обязательно должна существовать, если лиганд электрически заряжен, так что присоединение лиганда к MA_n должно сопровождаться электрической работой. Оставшуюся часть лиганд-эффекта $R_{n,n+1}$ назовем *остаточным эффектом*, так как она составляет ту часть отношения констант, которую нельзя объяснить ни статистически, ни электростатическими явлениями.

Для случая многоосновных кислот была сделана первая попытка теоретически объяснить причину того, что способность соединения MA_n присоединять или отщеплять лиганды изменяется с числом уже присоединенных лигандов. Теорию статистического и электростатического эффектов разрабатывали

Оствальд, Вегшейдер, Адамс и Н. Бьеррум *. Вследствие особой природы электрона нет смысла говорить о статистическом и электростатическом эффектах в окислительно-восстановительных системах. Поэтому деление полного эффекта на эти эффекты представляет интерес только для многоосновных кислот и комплексных соединений.

1. Статистический эффект

Если предположить, что способность соединения MA_n к отщеплению лиганда пропорциональна n , а способность к присоединению лиганда пропорциональна $(N - n)$, то из соображений, приведенных на стр. 26, следует, что статистический эффект равен

$$S_{n, n+1} = \lg \frac{(N - n + 1)(n + 1)}{(N - n)n}. \quad (4)$$

Согласно предположениям, на которых основано уравнение (4), оно будет справедливо в случае 1) когда N координационных мест являются равноценными и 2) когда каждый лиганд занимает только одно координационное место.

Если каждый лиганд занимает более одного координационного места, то $(n + 1)$ -й лиганд можно ввести в соединение MA_n более чем $(N - n)$ способами и уравнение (4) потеряет силу. Покажем это на примере. Рассмотрим октаэдрически построенное соединение MA_3 с центральной группой в центре октаэдра и с лигандами, занимающими по два соседних координационных места, и предположим, что все координационные положения равноценны. Тогда первый лиганд можно разместить двенадцатью различными способами, следующий лиганд — четырьмя и, наконец, третий — только одним способом. Более того, поскольку способность к отщеплению лиганда пропорциональна числу присоединенных лигандов, из этого следует, что величины трех ступенчатых констант должны относиться между собой как дроби:

$$\frac{12}{1} : \frac{4}{2} : \frac{1}{3}.$$

На основании этих величин можно вычислить статистический эффект: $S_{1,2} = S_{2,3} = 0,778$, тогда как уравнение (4) для $N = 3$ дает $S_{1,2} = S_{2,3} = 0,477$. В вышеприведенных вычислениях принято, что два лиганда, присоединяющиеся первыми, не могут занять четыре места в одной и той же плоскости. Для этиленди-

* См. [1].

аминовых соединений элементов группы железа, исследованных в настоящей работе, необходимо учитывать, что такой случай возможен, а если так, то имеется стерическое препятствие для присоединения третьей молекулы этилендиамина. Если предположить, что каждый из пяти способов, которым может быть связана вторая молекула этилендиамина, одинаково вероятен, то будет справедливо следующее количественное выражение для отношений ступенчатых констант:

$$\frac{12}{1} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{4}{15}.$$

Отсюда вычислено $S_{1,2} = 0,682$ и $S_{2,3} = 0,972$.

Из вышесказанного следует, что применение уравнения (4) можно считать обоснованным 1) в случае симметричных многоосновных кислот с кислотными группами одного типа независимо от того, являются ли они группами карбоксила, кислотными группами меркаптанов и сульфокислот или положительно заряженными группами аммония, 2) в системах комплексов, где лиганды занимают только по одному координационному месту. Системы этого рода включают, в частности, комплексные соединения с положительно заряженным центральным ионом.

В случае асимметричных систем независимо от того, включают ли они многоосновные кислоты или комплексные соединения с разнородными координационными местами, уравнение (4) нужно заменить специальными уравнениями для каждого частного случая. Для асимметричной двухосновной кислоты с двумя водородными атомами кислотной группы, связанными с различной силой, уравнение (4) нужно заменить, как показал Н. Бьеррум [1], выражением

$$S_{1,2} = \lg \frac{(q+1)^2}{q}, \quad (5)$$

где q показывает, во сколько раз легче отщепляется один из атомов водорода кислотной группы, чем другой. Можно видеть, что $S_{1,2} = \lg 4$ при $q = 1$, между тем как при больших значениях q статистический эффект нельзя рассчитать по уравнению (4), и в этом случае приближенно находим $S_{1,2} = \lg q$.

Н. Бьеррум рассматривал также асимметричную трехосновную кислоту, где вероятности отщепления трех водородных атомов кислотной группы относятся как числа α_1 , α_2 , α_3 . В случае частично симметричной трехосновной кислоты с $\alpha_1 = \alpha_2 > \alpha_3$ можно ввести фактор с тем же значением, что и в уравнении (5). Тогда статистический эффект выразится уравнениями

$$S_{1,2} = \lg \frac{(2q+1)^2}{q^2+2q}, \quad S_{2,3} = \lg \frac{(q+2)^2}{2q+1}. \quad (6)$$

Очевидно, для $q = 1$

$$S_{1,2} = S_{2,3} = \lg 3,$$

тогда как для больших значений q :

$$S_{1,2} = \lg 4 \quad \text{и} \quad S_{2,3} = \lg q/2.$$

Этот расчет показывает, что для больших значений q можно применять уравнение (4) с $N = 2$ для диссоциации двух первых водородных ионов трехосновной кислоты.

В координационных системах комплексов, в которых лиганды занимают только одно координационное место, можно вычислять статистический эффект по уравнению (4) при условии, что все координационные места равноценны. Это условие является несомненно общим, но едва ли справедливо без исключения. В случае ионов меди (II) и кадмия автор нашел, что эти ионы после почти чисто статистического присоединения четырех молекул аммиака еще обладают слабым сродством к дальнейшему связыванию соответственно одной или двух молекул аммиака. Следовательно, можно предположить, что эти ионы имеют только четыре равноценных координационных места и одно или два, в которых молекулы аммиака связаны менее прочно. Имея в виду системы комплексов этого типа, автор нашел формулы статистического эффекта для систем комплексных соединений с четырьмя прочно и двумя более слабо связанными лигандами. Такая система комплексов должна удовлетворять условию $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 > \alpha_5 = \alpha_6$, если через $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_6$ обозначить вероятность присоединения лигандов к центральному иону в соответствующее положение. Модель такой системы можно представить следующим образом: шесть лигандов расположены вокруг центрального атома в вершинах октаэдра так, что два лиганда, находящиеся в *транс*-положении, связаны менее прочно, чем остальные четыре. Последовательно продолжая расчеты, проведенные Н. Бьеррумом для двух- и трехосновных кислот, автор нашел для системы указанного типа следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} S_{1,2} &= \lg \frac{4(2q+1)^2}{6q^2+8q+1}, \\ S_{2,3} &= \lg \frac{(6q^2+8q+1)^2}{8q(2q+1)(q^2+3q+1)}, \\ S_{3,4} &= \lg \frac{16(q^2+3q+1)^2}{(q^2+8q+6)(6q^2+8q+1)}, \\ S_{4,5} &= \lg \frac{(q^2+8q+6)^2}{8(q+2)(q^2+3q+1)}, \\ S_{5,6} &= \lg \frac{4(q+2)^2}{q^2+8q+6}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Выраженный через вышеупомянутые вероятности α , $q = \frac{\alpha_1}{\alpha_5}$ представляет собой фактор асимметрии, указывающий на отношение двух вероятностей, а именно: вероятностей присоединения лигандов в положении, в которых их сродство является соответственно наибольшим и наименьшим. По формулам (7) можно вычислить статистический эффект для различных значений q . Результаты такого расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ КОМПЛЕКСОВ,
ГДЕ ВЕРОЯТНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЛИГАНДОВ УДОВЛЕТВОРЯЮТ УСЛОВИЮ:
 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 \gg \alpha_5 = \alpha_6$ и где $q = \alpha_1/\alpha_5$

	$S_{1,2}$	$S_{2,3}$	$S_{3,4}$	$S_{4,5}$	$S_{5,6}$
$q = 1$	0,38	0,27	0,25	0,27	0,38
$q = 10$	0,41	0,32	0,34	0,44	0,49
$q = 100$	0,42	0,35	0,41	1,14	0,59
$q = 1000$	0,43	0,35	0,43	2,10	0,60
$q = \infty$	0,43	0,35	0,43	∞	0,60

Уравнение (4) удовлетворяется при $q = 1$ и $N = 6$. Из таблицы видно, что статистическая картина для $q = 10$ остается в основном такой же, как и для $q = 1$. Особенно следует отметить, что величина статистического эффекта, соответствующего присоединению пятого лиганда, имеет еще тот же порядок, что и величины статистического эффекта, вычисленные в случае присоединения других лигандов. При $q = 100$ полученная асимметрия так велика, что значения трех первых статистических эффектов можно вычислить из уравнения (4) с $N = 4$, а последний статистический эффект — из того же уравнения с $N = 2$. Здесь влияние q проявляется только в величине четвертого статистического эффекта при присоединении пятого лиганда. Для больших значений q статистический эффект, соответствующий присоединению пятого лиганда, можно приближенно определить по формуле

$$S_{4,5} = \lg \frac{1}{8} q. \quad (8)$$

В случае асимметричных органических кислот Н. Бьерруму удалось определить q при помощи так называемого правила множителя Оствальда. В соответствии с этим правилом каждый раз, когда заместитель вводят в определенное положение

относительно рассматриваемой кислотной группы, константа диссоциации кислотной группы изменяется на некоторый множитель, причем довольно независимо от других заместителей, присутствующих в молекуле кислоты. Из этого правила, например, следует, что отношение двух вероятностей α для яблочной кислоты должно быть тем же, что и отношение констант диссоциации молочной и гидракриловой кислот. Правило Оствальда впервые тщательно проверено Вегшейдером [2] и недавно теоретически обосновано Мак-Иннесом [3] и Гринстейном [4]. Никакого соответствующего правила для систем комплексов не известно отчасти, может быть, вследствие ограниченного экспериментального материала, но также и потому, что способность систем комплексов существовать в различных конфигурациях обусловлена самим центральным атомом. Поэтому здесь невозможно, как в случае органических кислот, знать заранее, имеем ли мы дело с системой равновесных или неравновесных координационных мест. Выводы следует делать исключительно после более глубокого изучения соединений.

2. Л и г а н д - э ф ф е к т

В статистическом эффекте не учитывается взаимное влияние присоединенных лигандов и их влияние на силы связи лигандов с центральной группой. Причину лиганд-эффекта, определяемого уравнением (2), нужно, вероятно, искать в этом влиянии. Автор разделил лиганд-эффект на электростатический эффект, возникающий в том случае, когда лиганды электрически заряжены, и на остаточный эффект. В случае многоосновных кислот электростатический эффект обусловлен отрицательным зарядом, появляющимся в молекулах при отщеплении ионов водорода и препятствующим дальнейшему отщеплению водородных ионов. Аналогично в случае образования комплекса ионом металла и электрически заряженными молекулами лиганда электростатический эффект обусловлен электрическим отталкиванием между уже присоединившимися и присоединяющимися лигандами.

Н. Бьеррум в работе о константах диссоциации кислот учитывает взаимное влияние различных кислотных групп в многоосновных кислотах при помощи множителя Оствальда. Если множитель Оствальда обозначить через β , то из определения этой величины * следует, что $L_{1,2} = \lg \beta$. Отсюда, применив уравнение (5), получим следующее выражение для отношения констант диссоциации асимметричной двухосновной кислоты

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(q+1)^2}{q} \beta. \quad (9)$$

* Н. Бьеррум обозначает через β обратную величину.

Это уравнение можно представить в более общей форме, введя вероятности α , упомянутые в связи со статистическим эффектом, и положив $q = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ и $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\beta}{\alpha_1 \alpha_2}. \quad (10)$$

Н. Бьеррум для общего случая трехосновной кислоты нашел

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{1}{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\beta_{1,2}} + \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\beta_{1,3}} + \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\beta_{2,3}}}, \\ \frac{k_2}{k_3} &= \frac{\beta_{1,2,3}}{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\beta_{1,2}} + \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\beta_{1,3}} + \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\beta_{2,3}} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Здесь β -множители с соответствующими индексами учитывают взаимное влияние отдельных кислотных групп. Так, $\beta_{1,2}$ представляет собой множитель, который показывает, как уменьшается способность группы I отщеплять ион водорода, если группа II диссоциирует первой (или, наоборот, влияние группы I на диссоциацию группы II). Величина $\beta_{1,2,3}$ определяется уравнением

$$\beta_{1,2,3} = \beta_{1(2,3)} \cdot \beta_{2,3} = \beta_{2(1,3)} \cdot \beta_{1,3} = \beta_{3(1,2)} \cdot \beta_{1,2}$$

и, таким образом, описывает взаимное влияние всех трех кислотных групп. Н. Бьеррум вычислил β -множители, используя симметричные двухосновные кислоты, имеющие такое же расстояние между кислотными группами, как и между соответствующими кислотными группами в асимметричной кислоте, и вероятности α по правилу Оствальда. Таким образом он показал применимость формул (10) и (11) для лимонной кислоты и ряда асимметричных двухосновных кислот:

В разделе о математической характеристике функции образования было указано, что если отношение между ступенчатыми константами можно выразить уравнением

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n} \cdot x^2, \quad (12)$$

в котором фактор рассеяния x является постоянной величиной для всей системы соединений, то функция образования приобретает особо простую форму, так что все константы можно вычислить по одной концентрации лиганда и наклону в средней точке кривой образования. Учитывая сказанное, интересно установить область применения этого уравнения, т. е. исследовать, при каких конфигурациях лигандов и при каких условиях можно ожидать, что оно будет справедливым. Если три лиганда

расположены в вершинах равностороннего треугольника или четыре лиганда — в вершинах правильного тетраэдра, то в обеих этих конфигурациях все лиганды расположены одинаково относительно друг друга. Поэтому одного β -множителя достаточно, чтобы выразить взаимное влияние двух любых лигандов. Уравнение (12) будет поэтому всегда выполняться, если 1) N координационных мест равноценны и 2) общий эффект нескольких лигандов равен произведению соответствующего числа β -множителей.

Для $N = 2$ уравнение (9) всегда имеет силу. В этом случае уравнение (12) формально выполняется также всегда, но x^2 равен множителю Оствальда β только при $q = 1$. Уравнение (11) всегда справедливо для $N = 3^*$. Очевидно, в соответствии с условиями, установленными для наиболее симметричных конфигураций, можно видеть, что уравнение (12) применимо, если

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/3,$$

$$\beta_{1,2} = \beta_{2,3} = \beta_{1,3} = x^2$$

и

$$\beta_{1,2,3} = x^6.$$

В этом случае

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2}{k_3} = 3\beta. \quad (13)$$

Фосфорная кислота представляет собой трехосновную кислоту, вероятно, с одинаковым расстоянием между всеми атомами водорода. Н. Бьеррум и Унмак [5] приводят для этой кислоты значения pk при 18° и бесконечном разбавлении

$$pk_1 = 2,12, \quad pk_2 = 7,23 \quad \text{и} \quad pk_3 = 12,46.$$

Из этих данных видно, что, как и следовало ожидать, согласно уравнению (13), разность $pk_1 - pk_2$ весьма точно равна $pk_2 - pk_3$, несмотря на то что в этой кислоте расстояния между атомами водорода малы.

Общее выражение для $N = 4$ слишком сложно, но, приняв, что указанные условия, при которых справедливо уравнение (12), выполняются, для тетраэдрической конфигурации кислоты или комплексного соединения получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{8}{3} \beta, \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{9}{4} \beta. \quad (14)$$

* Эти уравнения справедливы как для констант диссоциации, так и для констант устойчивости соответственно тому, как определяют вероятности α и β -множители с учетом диссоциации или присоединения лигандов.

В случае четырех лигандов, кроме тетраэдрической, существует еще одна конфигурация, которая часто встречается в химии комплексных соединений, а именно — плоский квадрат, в котором четыре лиганда лежат в вершинах квадрата вокруг центрального атома. В этой конфигурации два лиганда влияют один на другой по-разному в зависимости от того, находятся ли они в *цис*- или *транс*-положении. То же относится к октаэдрической конфигурации с шестью лигандами, расположенными в вершинах правильного октаэдра вокруг центрального атома. Для обеих этих конфигураций, весьма важных для химии комплексных соединений, автор рассчитал отношение ступенчатых констант, введя один множитель Оствальда для лигандов в *цис*-положении (β_1) и другой для лигандов в *транс*-положении (β_2). При этом, конечно, предполагалось, что соблюдаются необходимые условия о равноценности координационных мест и об общем эффекте нескольких лигандов. В плоском квадрате или в октаэдрической конфигурации вследствие *цис*- и *транс*-эффекта после присоединения первой молекулы лиганда не все места равноценны. Аналогично — вторая, третья и т. д. молекулы лиганда влияют на остающиеся места различно. Это учитывается введением необходимого числа вспомогательных констант равновесия для различных способов, которыми может быть присоединен лиганд. Обычные ступенчатые константы можно легко выразить через вспомогательные константы равновесия, а отношение между последними — в свою очередь через β -множители. Поэтому отношение ступенчатых общих констант можно определить последовательным проведением дополнительных вычислений. Ввиду того что расчеты громоздки и, кроме того, аналогичны вычислениям Н. Бьеррума в случае асимметричной трехосновной кислоты, здесь приведены только результаты расчетов:

1) четыре лиганда в плоском квадрате:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{8}{3} \cdot \frac{3r}{r+2} \cdot \beta_2, \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{9}{4} \cdot \frac{(r+2)^2}{9} \cdot \beta_2, \quad (15)$$

2) шесть лигандов в октаэдрической конфигурации:

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{k_5}{k_6} = \frac{12}{5} \cdot \frac{5r}{r+4} \cdot \beta_2, \\ \frac{k_2}{k_3} &= \frac{k_4}{k_5} = \frac{15}{8} \cdot \frac{r(r+4)^2}{15r+10} \cdot \beta_2, \\ \frac{k_3}{k_4} &= \frac{16}{9} \cdot \frac{(3r+2)^2}{(r+4)^2} \cdot \beta_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Вместо β_1 в приведенных формулах используется отношение β -множителей:

$$r = \frac{\beta_1}{\beta_2}.$$

Таким образом, отношение ступенчатых констант можно выразить как произведение статистического коэффициента, β -транс-множителя и фактора асимметрии, который зависит только от отношения β -множителей. Ясно, что фактор асимметрии не может вызвать какой-либо асимметрии кривой образования системы соединений и что он совсем исчезает при $r = 1$. Чтобы удовлетворялось уравнение (12), фактор асимметрии должен принимать одно и то же значение для всех отношений ступенчатых констант. Это строго выполняется только при $r = 1$, но приближенно справедливо для значений r между $1/2$ и 2. Это видно из табл. 3. В таблице приведены значения лиганд-эффекта, который равен логарифму произведения фактора асимметрии и β -транс-множителя, вычисленные для ряда округленных значений r ; при этом β -транс-множитель произвольно принят равным единице.

Таблица 3

ЗАВИСИМОСТЬ ЛИГАНД-ЭФФЕКТА ОТ ОТНОШЕНИЯ МНОЖИТЕЛЕЙ ОСТВАЛЬДА
ДЛЯ ИЗУЧЕННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

$\beta_2 = 1$ $r = \beta_1/\beta_2$	$N = 4$ (плоская конфигурация)		$N = 6$ (октаэдрическая конфигурация)		
	$L_{1,2} = L_{3,4}$	$L_{2,3}$	$L_{1,2} = L_{5,6}$	$L_{2,3} = L_{4,5}$	$L_{3,4}$
0	$-\infty$	-0,35	$-\infty$	$-\infty$	-0,60
1/100	-1,83	-0,35	-1,90	-1,80	-0,59
1/10	-0,84	-0,31	-0,91	-0,83	-0,50
1/4	-0,48	-0,25	-0,53	-0,48	-0,38
1/2	-0,22	-0,16	-0,25	-0,24	-0,22
1	0	0	0	0	0
2	0,18	0,25	0,22	0,26	0,25
4	0,30	0,60	0,40	0,56	0,49
10	0,40	1,20	0,55	1,09	0,72
100	0,47	3,06	0,68	2,86	0,93
∞	0,48	∞	0,70	∞	0,95

Как упоминалось выше, лиганд-эффект обусловлен взаимодействием лигандов и их влиянием на энергию связи с центральной группой. Не учитывая этого, ранее общий лиганд-эффект выражали совершенно отвлеченно через ряд множителей

Остальда, которые, как предполагалось, зависят только от положения соответствующих лигандов. Теперь приведем некоторые соображения по поводу того, что в действительности определяет соответствующие β -множители в различных случаях. Для многоосновных кислот взаимодействие кислотных групп, расположенных одна от другой значительно дальше, по своей природе является почти исключительно электростатическим, так что здесь β -множители определяются главным образом зарядом отдельных кислотных групп и расстоянием между ними. Аналогично электростатический эффект наблюдается в комплексных акво-кислотах или в системах комплексов, где лигандами служат отрицательно заряженные анионы. Но здесь появляется дополнительный остаточный эффект, которым нельзя пренебречь. Этот остаточный эффект, который один определяет лиганд-эффект в системах с нейтральными молекулами, до некоторой степени, возможно, вызван отталкиванием диполей, индуцированных в лигандах центральным ионом (или постоянных диполей, ориентированных в поле центрального иона). Но, по мнению автора, вообще невероятно, чтобы это взаимодействие составляло значительную, не говоря об основной, часть остаточного эффекта. Более вероятно предположить, что остаточный эффект во всех системах комплексов прежде всего обусловлен влиянием лигандов на энергию связи с центральной группой. Это толкование также лучше согласуется с обычным представлением о том, что силы связи действуют главным образом между центральной группой и лигандами. Кроме того, это единственное непосредственное объяснение того факта, что остаточный эффект часто является отрицательной величиной в системах комплексов.

В системе комплексов с нейтральными молекулами и с высоким координационным числом заранее можно предположить, что все лиганды независимо от их положения одинаково участвуют в энергии связи с центральной группой. Однако это едва ли возможно в соответствующей системе с электрически заряженными лигандами. В этом случае общее условие для одинаковой доли в лиганд-эффекте, обусловленной взаимодействием лигандов, заключается в том, что все лиганды удалены на одинаковое расстояние от центральной группы. Однако это условие полностью выполняется только в наиболее симметричных конфигурациях с тремя и четырьмя лигандами. С увеличением числа лигандов выполнить это условие становится все труднее. По этой причине уравнение (12) только приближенно применимо к системе комплексов, где большое число ионов связано с центральной группой (такие системы встречаются иногда в химии высокомолекулярных веществ) даже в случае наиболее симметричных конфигураций, когда ионы равномерно

распределены по сферической поверхности. Поэтому ранее полученные формулы для наклона кривой образования в системах, где $N \rightarrow \infty$, а также формула Линдерстрём-Ланга (см. стр. 35)

$$\Delta = \frac{1}{2 \ln x + \frac{4}{N}}, \quad (17)$$

(выведенная при том же допущении) являются только весьма условными с чисто физической точки зрения. Для «коллоидных» систем данного типа величину x^2 (при условии, что β -множители > 1 , в противном случае справедливо обратное) в уравнении (12) нужно заменить функцией, которая имеет максимум при отношениях ступенчатых констант, соответствующих значениям n , близким к $\frac{N}{2}$, и которая уменьшается при изменении этих отношений как в сторону малых значений n , так и в сторону больших значений n . Если силы взаимодействия между лигандами чисто электростатические и поэтому изменяются определенным образом в зависимости от расстояния, в принципе можно рассчитать соответствующие выражения для отношения констант, но только для сферически симметричной конфигурации, а также, например, в случае длинной углеродной цепи с кислотными группами, расположенными через постоянные интервалы. Кривая титрования поликислоты последнего типа, а именно полиакриловой кислоты, недавно была исследована К. Вернером [6]. Однако в настоящем исследовании автор не рассматривает проблемы этого типа, которые представляют лишь частный интерес, а ограничивается рассмотрением, насколько это возможно, вычисления электростатического эффекта в целом.

3. Вычисление электростатического эффекта

Если через $\varphi_{n, n+1}$ обозначить электрическую работу, необходимую, чтобы присоединить электрически заряженный лиганд к MA_n , то электростатический эффект, как впервые показано Н. Бьеррумом [7], выразится следующим уравнением:

$$E_{n, n+1} = 0,4343 \frac{\varphi_{n, n+1}}{kT}, \quad (18)$$

где k — константа Больцмана и T — абсолютная температура. Используя это выражение в сочетании с уравнением статистического эффекта, Н. Бьеррум смог удовлетворительно объяснить отношение между ступенчатыми константами диссоциации для кислот ряда щавелевой кислоты и частично также для несколь-

ких случаев аквокислот и некоторых систем комплексов [8]. Для выражения электрической работы он употребил закон Кулона: e^2/Dr , где D — диэлектрическая постоянная и r — расстояние между электрическими зарядами. Работы Н. Бьеррума по ступенчатым константам диссоциации в случае многоосновных кислот позднее продолжили Симс, Ингольд, Шварценбах, Ньюбергер и др. Симс [9] пытался найти более точное соответствие между расстояниями внутри молекулы кислоты, вычисленными по данным рентгенографического анализа, и расстояниями, рассчитанными из констант диссоциации. Он предположил, что электрические заряды в кислотных группах могут до некоторой степени смещаться, и ввел поэтому поправочный множитель. Ингольд [10] учел электронные смещения, вызванные электрическим зарядом в молекуле кислоты и окружающих молекулах растворителя, приняв

$$\varphi = \frac{e^2}{Drf},$$

где f — сложная функция, не превышающая единицу. Шварценбах [11] исследовал ряд дикарбоновых кислот, ионов диаммония и димеркаптанов в водно-спиртовых смесях и нашел, что φ , определяемая формулой Бьеррума, изменяется линейно в зависимости от $1/D^z$ (где z — степень, меньше единицы), а не обратно пропорционально диэлектрической постоянной, как можно было ожидать по закону Кулона. Шварценбах считал величину z мерой «экранирования» кислоты или влияния цепи. Ньюбергер [12] недавно исследовал ряд аминокислот и нашел, что расстояния между полярными группами, вычисленные на основании теории Ингольда, хорошо согласуются с величинами, рассчитанными при предположении наличия зигзагообразной цепи.

Работы Симса, Ингольда и Шварценбаха в целом можно охарактеризовать следующим образом: чтобы получить лучшее согласие между экспериментом и расчетом, они пытались найти для электрической работы более точное выражение, чем простое уравнение Кулона. Для этой цели они изучали главным образом многоосновные органические кислоты и пытались объяснить отношение ступенчатых констант, предположив, что общий лиганд-эффект определяется только электрической работой. Поступая таким образом, они фактически включили остаточный эффект в электрическую работу. Можно сказать, что их усилия были направлены на объяснение остаточного эффекта на чисто электрической основе.

Ранее остаточный эффект был определен как та часть отношения ступенчатых констант, которую нельзя объяснить ни статистическими, ни электростатическими явлениями. Но это

определение, конечно, недостаточно, поскольку ясно не сформулировано, что понимается под электростатическим эффектом. В дальнейшем автор не использует, подобно Симсу, Ингольду и Шварценбаху, полную электрическую работу (включая все поляризационные эффекты) для расчета электростатического эффекта, а ограничивает этот эффект, как и Н. Бьеррум, эффектом, определяемым уравнением (18), вставляя вместо $\varphi_{n, n+1}$ только кулоновскую работу. Таким образом, получается, что электростатический эффект в системах с незаряженными лигандами всегда равен нулю по определению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjerrum N., Z. physik. Chem., **106**, 219 (1923).
2. Wegscheider, Monatshefte, **23**, 287 (1902).
3. McInnes, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2587 (1928).
4. Greenstein, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1314 (1936).
5. Bjerrum N., Unmack, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math-fys. Medd., **9**, № 1, 115 (1929).
6. Werner K., Z. physik. Chem., **A 181**, 249 (1938).
7. Bjerrum N., Z. physik. Chem., **106**, 238 (1923).
8. Bjerrum N., Naturwissenschaften, **5**, 126 (1926).
9. Simms, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1251 (1926).
10. Ingold, J. Chem. Soc., 2153, 2179 (1931).
11. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, **16**, 522 (1933); Z. phys. Chem., **A 176**, 133 (1936).
12. Neuberger, Proc. Roy. Soc., London, **A 158**, 68 (1937).

У. ВЕЛИЧИНА ОСТАТОЧНОГО ЭФФЕКТА И ЛИГАНД-ЭФФЕКТА В СИСТЕМАХ СО СТУПЕНЧАТЫМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ

1. Системы аминов металлов, изученные автором

Если задача заключается в том, чтобы найти законы для отношения ступенчатых констант в системах комплексов металлов, то особенно удобно исследовать системы, в которых образуются комплексы между ионами металла и нейтральными дипольными молекулами. Основанием для этого служит то, что в таких системах 1) электростатический эффект исключен по самому определению и 2) концентрация соли только в незначительной степени влияет на ступенчатые константы. Из этого следует, что остаточный эффект можно непосредственно вычислить из экспериментально найденных констант равновесия по уравнению

$$R_{n,n+1} = L_{n,n+1} = \lg \frac{k_n}{k_{n+1}} - S_{n,n+1}. \quad (1)$$

Системы комплексов такого рода часто изучали в прошлом, но обычно только для установления состава координационно насыщенного соединения MA_N и величины «общей» константы устойчивости

$$K_N = \frac{[MA_N]}{[M][A]^N}. \quad (2)$$

Однако некоторые исследователи пытались придерживаться схемы ступенчатого образования насыщенного комплекса и, предположив, что образуются только некоторые из теоретически возможных комплексов, вычисляли для них константы устойчивости. Так, Шатле [1] исследовал аммиачные растворы солей кобальта (II), приняв на основе термохимических измерений, что существуют ионы моноаммин- и триамминкобальта (II), и полностью пренебрегая ионом диамминкобальта (II). Вийс [2] изучала аммиачные растворы цинка, кадмия и никеля и в противоположность Шатле пренебрегала наличием аминов, имеющих нечетное число молекул аммиака. При таком допущении она вычислила константы устойчивости гексаммин-иона никеля и тетрааммин-ионов цинка и кадмия. С точки зрения статистики трудно объяснить, почему некоторые теоретически возможные амины должны образоваться, а другие — нет. Однако

исследования автора, по-видимому, показывают, что образование координационно насыщенного комплекса всегда проходит через все теоретически возможные промежуточные ступени. Если бы это было не так, система обладала бы бесконечно большими отрицательными остаточными эффектами, что заранее кажется совершенно невероятным. Другой вопрос, что иногда могут быть сомнения относительно состава координационно насыщенного комплекса, но это будет рассмотрено позднее.

а. Результаты исследований

В табл. 4 представлены вычисленные величины остаточного эффекта для всех исследованных автором систем аммиачных и этилендиаминовых комплексов. Остаточный эффект вычисляли по уравнению (1) подстановкой величин статистических эффектов из таблицы. Таким образом вычисляли остаточный эффект для всех систем, кроме системы комплексов кобальта (III) и магния, где расчет производили другим способом (табл. 4). Статистический эффект рассчитывали для всех систем аммиачных комплексов, используя обычное статистическое выражение, приняв число равноценных координационных мест равным максимальному числу связанных молекул аммиака. Единственное исключение составляют системы комплексов ртути (II), меди (II) и кадмия. В системе комплексов ртути (II) при высокой концентрации аммиака связываются четыре молекулы аммиака, но после присоединения двух первых молекул аммиака нужно увеличить концентрацию свободного аммиака более чем в миллион раз, прежде чем присоединится дополнительный аммиак. Поэтому для расчета остаточного эффекта, соответствующего присоединению двух первых молекул аммиака, применяли статистическое выражение с $N = 2$. В системах комплексов меди (II) и кадмия связываются соответственно пять и шесть молекул аммиака, но после присоединения четырех первых молекул аммиака появляется асимметрия кривой образования. Эта асимметрия, хотя и мала по сравнению с асимметрией в системе комплексов ртути (II), все же достаточно велика (см. табл. 2), чтобы оправдать применение обычного выражения для статистического эффекта с $N = 4$ при расчете остаточного эффекта. Остаточный эффект нельзя вычислить для присоединения дополнительных молекул аммиака, так как соответствующие статистические эффекты неизвестны. Поэтому в таблице вместо остаточных эффектов приведены полные эффекты. Наконец, нужно отметить, что $R_{1,N}$ — это среднее арифметическое значение остаточного эффекта, вычисленного по уравнению (1). $R_{\Delta} = \lg x^2$ представляет собой остаточный эффект, вычисленный непосредственно из наклона в средней точке.

Таблица 4

ОСТАТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ В ИССЛЕДОВАННЫХ СИСТЕМАХ
АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

$$N = 2, S_{1,2} = 0,60$$

Система	$R_{1,2}$	R_{Δ}	$\lg K_2$	$T_{2,3}$	$T_{3,4}$
$\text{Cu}^{++} + 2\text{NH}_3$	0,40	—	10,39	—	—
$\text{Ag}^{+} + 2\text{NH}_3$	-1,20	-1,14	7,03	—	—
$\text{Hg}^{++} + 4\text{NH}_3$	—	-0,5	17,5	7,7	0,2

$$N = 4, S_{1,2} = S_{3,4} = 0,43, S_{2,3} = 0,35$$

Система	$R_{1,2}$	$R_{2,3}$	$R_{3,4}$	$R_{1,4}$	R_{Δ}	$\lg K_4$	$T_{4,5}$	$T_{5,6}$
$\text{Cu}^{++} + 5\text{NH}_3$	0,22	0,26	0,33	0,27	0,26	12,67	2,76	—
$\text{Zn}^{++} + 4\text{NH}_3$	-0,5	-0,4	-0,1	-0,33	-0,32	9,46	—	—
$\text{Cd}^{++} + 6\text{NH}_3$	0,12	0,32	0,05	0,16	0,22	7,12	1,25	(1,34)

$$N = 6, S_{1,2} = S_{5,6} = 0,38, S_{2,3} = S_{4,5} = 0,27, S_{3,4} = 0,25$$

Система	$R_{1,2}$	$R_{2,3}$	$R_{3,4}$	$R_{4,5}$	$R_{5,6}$	$R_{1,6}$	R_{Δ}	$\lg K_6$
$\text{Ni}^{++} + 6\text{NH}_3$	0,18	0,24	0,29	0,17	0,34	0,24	0,25	8,74
$\text{Co}^{++} + 6\text{NH}_3$	0,10	0,21	0,04	0,31	0,42	0,21	0,17	5,11
$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	—	—	—	—	0,26	0,28 ^a	—	35,21
$\text{Mg}^{++} + 6\text{NH}_3$	—	—	—	—	—	—	~ 0 ⁶	-3,3

$$N = 3, S_{1,2} = 0,68, S_{2,3} = 0,97$$

Система	$R_{1,2}$	$R_{2,3}$	$R_{1,3}$	$\lg K_3$
$\text{Mn}^{++} + 3\text{en}$	-0,01	0,21	0,10	5,66
$\text{Fe}^{++} + 3\text{en}$	0,35	0,29	0,32	9,52
$\text{Co}^{++} + 3\text{en}$	0,37	0,76	0,56	13,82
$\text{Ni}^{++} + 3\text{en}$	0,58	0,88	0,73	18,61
$\text{Co}^{3+} + 3\text{en}$	—	—	—	48,69

^a Среднее значение, вычисленное из ступенчатой константы k_n и общей константы устойчивости системы комплексов $K_6 = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6$.⁶ Вычислено непосредственно из кривой образования системы комплексов.

Что касается исследованных систем этилендиаминовых комплексов, то нужно отметить, что при расчете статистического эффекта учитывали, что молекула этилендиамина занимает два соседних координационных места, и, таким образом, две молекулы этилендиамина, присоединившиеся первыми, вполне могут занять четыре места в одной плоскости (см. стр. 43).

Ступенчатые константы, использованные при определении остаточного эффекта в системах аммиачных и этилендиаминовых комплексов, относятся соответственно к 2 н. раствору нитрата аммония и 1 н. раствору хлорида калия. В этой связи следует отметить, что не очень существенно, при какой ионной силе определяли применяемые константы, так как ступенчатые константы изменяются с концентрацией соли незначительно и для одной и той же системы комплексов одинаково. В экспериментальной части настоящего исследования это показано измерениями в 0,5, 2 и 5 н. растворах нитрата аммония. Ни одна из ступенчатых констант не приведена в табл. 4. Вместо этого дана константа устойчивости K_M , согласно уравнению (2), для 2 н. раствора нитрата аммония и 1 н. раствора хлорида калия при 30°; в случае систем комплексов ртути (II) и магния — при комнатной температуре. Данные, приведенные для системы аммиачных соединений меди (I), а также полный эффект $T_{4,5}$ для системы комплексов меди (II) вычислены на основе предыдущих исследований автора [I, II, III]. Все остальные данные основаны на измерениях настоящей работы.

6. Обсуждение

При сопоставлении вычисленных значений остаточного эффекта, приведенных в табл. 4, видно, что эта величина для большинства исследованных систем комплексов выражается числом с положительным знаком. Только в случае систем комплексов цинка и ртути (II), и особенно серебра, вычисленный остаточный эффект является отрицательной величиной. В системах аммиачных и этилендиаминовых комплексов, в которых координационное число равно 6, остаточный эффект несколько возрастает с увеличением константы устойчивости, но, по-видимому, между значением общей константы системы комплексов и величиной остаточного эффекта нет простой связи. Кроме того, представляет значительный интерес то, что в системах данного типа остаточный эффект может быть вообще отрицательным. Как упоминалось в разделе о лиганд-эффekte, это свидетельствует о том, что остаточный эффект обусловлен главным образом влиянием лигандов на энергию связи с ионом металла и только в меньшей степени — взаимодействием незаряженных лигандов (см. стр. 51).

При оценке экспериментального материала нужно принять во внимание, что точность, с которой определены ступенчатые константы, существенно различается для разных систем аммиачных комплексов. В случае комплексов меди (II), для которых по различным причинам ступенчатые константы определены с самой высокой точностью, вычисленные значения остаточного эффекта непрерывно увеличиваются с числом присоединенных молекул аммиака. Это, вероятно, следует рассматривать как экспериментально установленный факт. Однако ступенчатые константы для систем комплексов кадмия, кобальта (II), никеля и цинка едва ли известны с достаточной точностью, чтобы сделать надежное заключение относительно изменения величины остаточного эффекта. [Это особенно справедливо для системы комплексов цинка, где остаточный эффект отрицательный и поэтому определен довольно неточно (см. стр. 165).] Очень интересно сравнить два средних значения остаточного эффекта $R_{1,N}$ и R_{Δ} , которые, как видно, находятся в хорошем соответствии во всех случаях, когда такое сравнение возможно. Это тем более важно потому, что $R_{1,N}$, среднее арифметическое, зависит только от первой и последней ступенчатых констант системы, k_1 и k_N , тогда как R_{Δ} определяется главным образом отношением средних констант системы комплексов. Поэтому весьма вероятно, что незакономерное изменение вычисленных значений отдельных остаточных эффектов в большой степени обусловлено экспериментальными ошибками.

Поэтому, учитывая все условия, можно сделать следующий вывод относительно остаточного эффекта (вычисленного для данных координационных чисел в предположении равноценности координационных мест): 1) остаточный эффект может быть положительным или отрицательным, 2) обычно он незначителен, 3) вообще мало изменяется в одной и той же системе комплексов и 4) в незначительной степени зависит от величины общей константы устойчивости системы комплексов. Этот результат интересен в связи с рассуждениями в разделе о лиганд-эффекте, однако он является просто выражением того факта, что образование аминов металлов в основном происходит статистически.

2. Системы ацидо-комплексов, описанные в литературе

Ранее был рассмотрен обмен в координационно построенных системах комплексов металлов между относительно близкими по свойствам молекулами, подобными воде и аммиаку. Как обстоит дело при обмене между молекулами растворителя и

электрически заряженными анионами? Такие системы изучали часто, но, как и в случае систем с нейтральными молекулами, обычно не очень полно. В случае систем прочных комплексов большинство исследователей удовлетворялось установлением порядка величины константы устойчивости координационно насыщенного комплекса методом, предложенным Бодлендером *. В ряде последних работ, посвященных системам с малым сродством к аниону, устанавливали главным образом образование начального комплекса, чтобы решить вопрос, считать ли данные электролиты в разбавленных растворах полностью или неполностью диссоциированными **. По данным измерения светопоглощения или других подобных измерений некоторые исследователи *** пытались вычислить константы устойчивости ряда теоретически возможных комплексов. Системы комплексов этого типа при более высоких концентрациях соли исследовали в основном довольно поверхностно; методы, пригодные для определения ступенчатых констант, применяли редко. Это объясняется главным образом тем, что более современные исследователи часто останавливались перед трудностями, с которыми неизбежно (см. стр. 22) связано исследование ионных равновесий в растворах сильных электролитов. Этим также объясняется то, что порядок величин всех ступенчатых констант известен только в нескольких случаях (исследованных главным образом Н. Бьеррумом с сотрудниками).

В табл. 5 приведен ряд систем, наиболее полно исследованных к настоящему времени. Для каждой системы лиганд-эффект вычисляли при помощи ступенчатых констант и обычного статистического выражения. При этом N считали равным шести для систем роданидных комплексов железа (III) и хрома (III), четырем — для систем комплексов кадмия и олова (II) и двум — для систем галогенидных комплексов ртути (II) (в последнем случае потому, что на кривых образования, как и для системы аммиачных соединений ртути (II), наблюдается продолжительная «остановка» после присоединения двух первых лигандов). Ступенчатые константы, использованные при расчете лиганд-эффекта, были приведены, насколько возможно, к нулевой концентрации соли в случае системы роданидных комплексов хрома (III) и систем галогенидных комплексов олова (II) и

* См. например, [3].

** Исследования Дейвиса с сотрудниками принадлежат к таким работам (см., например, [4, 5]).

*** Так Жоб [6] рассчитал константы устойчивости ряда галогенидных комплексов кадмия, ртути (II), меди (II), никеля и кобальта (II) при допущении, что система содержит в каждом интервале концентраций самое большее два комплекса.

Таблица 5

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЛИГАНД-ЭФФЕКТА ДЛЯ РЯДА СИСТЕМ
АЦИДО-КОМПЛЕКСОВ

$$N = 6, S_{1,2} = S_{5,6} = 0,38, S_{2,3} = S_{4,5} = 0,27, S_{3,4} = 0,25$$

Система	$L_{1,2}$	$L_{2,3}$	$L_{3,4}$	$L_{4,5}$	$L_{5,6}$	$L_{\text{ср.}}$	$\lg K_6(50^\circ)$
$\text{Cr}^{3+} + 6\text{SCN}^-$ [7]	1,0	0,4	0,5	0,7	0,5	0,6	3,8
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^-$ [8]	0,3	1,5?	—	—	—	0,9?	—

$$N = 4, S_{1,2} = 0,43, S_{2,3} = 0,35$$

Система	$L_{1,2}$	$L_{2,3}$	$L_{3,4}$	$L_{\text{ср.}}$	$\lg K_4(25^\circ)$
$\text{Sn}^{++} + 4\text{Cl}^-$ [9]	0,3	0,6	—0,1	0,3	1,5
$\text{Sn}^{++} + 4\text{Br}^-$ [9]	0,0	0,7	—	0,4	< 1,5
$\text{Cd}^{++} + 4\text{J}^-$ [10]	0,2	0,2	—	0,2	~ 6,1

$$N = 2, S_{1,2} = 0,60$$

Система	$L_{1,2}$	$\lg K_2(25^\circ)$	$T_{2,3}$	$T_{3,4}$
$\text{Hg}^{++} + 4\text{Cl}^-$ (11)	0,3	14,0	5,6 [12]	—
$\text{Hg}^{++} + 4\text{Br}^-$ (11)	0,5	17,7	~ 6 [12]	—

кадмия. Для системы роданидных комплексов железа (III) солевую поправку не вводили (это не может значительно влиять на вычисленный лиганд-эффект). То же справедливо для системы галогенидных комплексов ртути (II), где константы рассчитывали при помощи «степени диссоциации в старой форме».

а. Системы роданидных комплексов хрома (III) и железа (III)

При рассмотрении табл. 5 поражает то, что во многих случаях лиганд-эффект лишь незначительно больше, чем остаточный эффект в исследованных системах амминов. Поскольку электростатический эффект обязательно положителен, это можно объяснить только тем, что исследованные системы ацидо-комплексов имеют малые и, вероятно, отрицательные остаточные эффекты. В случае системы роданидных комплексов хрома (III)

Н. Бьеррум предположил, что отношение ступенчатых констант определяется исключительно статистическим и электростатическим эффектами, причем последний выражается формулой

$$E_{\text{средн.}} = \frac{3,3^*}{r}. \quad (3)$$

Таким образом было найдено значение $r = 5,5 \text{ \AA}$ для среднего расстояния между ионом роданида и электрическим центром тяжести системы. Если допустить, что остаточный эффект имеет отрицательную величину, то получим меньшее и более вероятное значение для этого расстояния. Можно ожидать, что система роданидных комплексов железа (III) аналогична системе роданидных комплексов хрома (III). Мёллер пришел к выводу, что только три молекулы воды в ионе гексаквожелеза (III) можно заменить ионами роданида, но это следует принять с некоторой оговоркой, так как экстракция эфиром и опыты с переносом ионов указывают на присутствие комплексов с более чем тремя ионами роданида **. Мёллер приводит значения трех констант устойчивости роданидных комплексов железа (III), которые удовлетворяют с достаточной точностью его измерениям экстинкции. Однако автор настоящей работы полагает, что это не доказывает правильности предположения Мёллера, поскольку в системах с более чем двумя комплексами в заметных концентрациях невозможно вычислить с достаточной точностью и константы и неизвестные молярные коэффициенты экстинкции присутствующих соединений. Так как Мёллер пренебрег комплексами с более чем тремя ионами роданида, то, по-видимому, диороданидному комплексу приписана вообще слишком широкая область существования. Это позволяет объяснить аномальное возрастание лиганд-эффекта с числом присоединенных ионов роданида, вычисленного по константам устойчивости, найденным Мёллером (см. табл. 5).

б. Системы комплексов меди (II), серебра и ртути (II)

В случае системы галогенидных комплексов ртути (II) при высоких концентрациях ионов галогенида имеются три- и тетра-

* Эта формула получена из уравнения (18) (стр. 52) путем подстановки $\varphi = \frac{e^2}{Dr}$ а также соответствующих численных значений абсолютной температуры, постоянной Больцмана, элементарного электрического заряда и диэлектрической постоянной воды.

** На это указывает не только работа Шлезингера [13], но также некоторые предварительные эксперименты автора.

Таблица 6

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ АЦИДО-КОМПЛЕКСОВ

Система	$\lg K_2$	$\lg k_3$	$\lg K_4$	
$\text{Ag}^+ + 4\text{CN}^-$ [16]	21,1	0,89	~ 22	
$\text{Ag}^+ + 4\text{SCN}^-$ ^a	9,8	—	11,2?	
$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ [18]	13,0	0,55		
$\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^-$ [19] ^б	$\sim 5,5$	$\sim 0,2$		
	$\lg k_4$	$\lg K_4$	$\lg K_6$	
$\text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$ [22] ^в	~ 2	~ 28		
$\text{Hg}^{++} + 4\text{CN}^-$	~ 3 [23] ^г	41,4 [25]		
$\text{Zn}^{++} + 4\text{CN}^-$	$\sim 2,7$ [24] ^д	16,9 [26]		
$\text{Cd}^{++} + 4\text{CN}^-$		16,9 [26]		
$\text{Ni}^{++} + 4\text{CN}^-$		~ 15 [28] ^е		
$\text{Co}^{++} + 6\text{CN}^-$			~ 19 ^е	
	$\lg K_4$	$\lg k_5$	$\lg k_6$	
$\text{Au}^{3+} + 6\text{SCN}^-$ [29]	$> 17,7$ ^ж	0,0	0,04	
	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
$\text{Zn}^{++} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ [30,31] ^з	4,7	$\sim 2,4$	~ 7 [32] ^и	8,15? [34] ^к
$\text{Cd}^{++} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ [30,31] ^з	3,5	$\sim 1,8$		

^a Бодлендер и Эберлейн [17] нашли, что ион дигидранда серебра в очень малом интервале концентраций (значительно быстрее, чем предполагалось теоретически) превращается в тетрагидрантный комплекс. Поэтому величина, приведенная для $\lg K_4$, сомнительна.

^б Величины приблизительные, найденные по данным растворимости и потенциометрических измерений с использованием результатов последних исследований [20] равновесия между медью и ионами Cu^+ и Cu^{++} . См. также [21].

^в Четвертая ступенчатая константа подсчитана по результатам измерений, в которых концентрацию свободного цианида определяли при помощи серебряного электрода после добавления соли серебра.

^г Приведенная величина вычислена приближенно по изменению константы устойчивости, рассчитанной Бриттоном и Доддом из измерений с металлическим электродом при допущении, что присутствует только тетрацианидный комплекс.

^д Величина определена так же, как и k_4 в системе цианидов меди (I).

^е Значения констант устойчивости определены полярографически [27].

^ж Приведенная величина представляет собой не истинную константу устойчивости, а устойчивость относительно иона тетрахлорида золота (III).

^з Данные константы взяты из работы [31] (растворимость и потенциометрические измерения при 25°).

^и Полярографически определенная величина. Критические замечания см. [33].

^к Растворимость и потенциометрические измерения. Данную константу определяли из потенциометрических измерений методом Бодлендера. Критические замечания относительно существования триоксалантного иона в исследуемой области концентраций см. [35].

комплексы *, но состояние в системе полностью отличается от условий в обычной системе с $N=4$. Малый лиганд-эффект $L_{1,2}$ и вычисленный полный эффект $T_{2,3}$ (см. табл. 4 и 5) ясно показывают, что ион ртути (II) с характеристическим координационным числом 2 более близок ионам меди (I) и серебра, чем ионам цинка и кадмия. По мнению автора, это недостаточно подчеркнуто в литературе, где внимание было сосредоточено главным образом на том, что ион ртути (II) имеет максимальное координационное число 4.

Подобно диацидо-комплексам ртути (II), соответствующие комплексы меди (I) и серебра не полностью насыщены, а проявляют способность к превращению в три- и тетра-комплексы. Этот факт очевиден из приведенных в табл. 6 констант устойчивости, которые, хотя и не позволяют вычислить ни лиганд-эффект, ни соответствующие полные эффекты, все же косвенно показывают, что кривая образования должна иметь «остановку» после связывания двух первых лигандов. Эта «остановка», по-видимому, увеличивается с ростом сил связи, посредством которых присоединены два первых лиганда, и, в целом, она больше для системы комплексов ртути (II), чем для систем меди (I) и серебра. Это видно не только из результатов исследования систем, для которых известен порядок величин k_3 и K_2 , но также из данных для цианидных систем, где, кроме произведения четырех ступенчатых констант, известен порядок величины четвертой ступенчатой константы. Так, для систем цианидных комплексов меди (I), ртути (II) и цинка характерно, что четвертая ступенчатая константа во всех этих системах равна приблизительно одной величине, несмотря на то, что в двух первых указанных системах K_4 значительно больше, чем в системе комплексов цинка.

Используя выражение

$$\frac{1}{4} \lg \frac{K_4}{k_4} = 1,5L_{1,4} + 0,60, \quad (4)$$

автор нашел лиганд-эффект этой системы комплексов, равный в среднем довольно небольшой величине (0,6). Вычисленная соответствующая величина в системах комплексов меди (I) и

* Ион ртути (II) легко присоединяет четыре иона цианида (см. табл. 6) и также, вероятно, довольно легко образует тетраидо-комплекс. Однако растворы хлорида и бромида ртути (II) еще содержат в значительной степени тригалогенидные комплексы даже в присутствии большого избытка ионов данного галогенида. Это видно из результатов, приведенных в табл. 5, и отчасти из определений растворимости Гарретом [14], а также из измерений светопоглощения Фромхерцем и Кун-Ху Ли [15], если только в отличие от этих исследователей при анализе полученных спектров применить закон действия масс.

ртути (II) равна соответственно 2,9 и 4,6. В случае системы цианидных комплексов серебра Бодлендер и Эберлейн [36] нашли, что ион серебра связывает более трех ионов цианида в 1 н. растворе цианида. Применяв уравнение (4) и приближенно приняв $k_4 = 1$, вычислили для этой системы комплексов лиганд-эффект $L_{1,4} = 3,3$. Эти расчеты ясно показывают, что, в то время как система комплексов цинка является обычной системой с характеристическим координационным числом 4, системы комплексов меди (I), серебра и ртути (II) имеют аномально высокие лиганд-эффекты, возрастающие в следующем порядке: медь (I), серебро и ртуть (II), если принять для данных ионов координационное число, равное 4. Это, конечно, обусловлено асимметрией кривой образования после присоединения двух первых лигандов.

В исследованных системах аммиачных комплексов меди (I) и серебра невозможно было доказать присутствие аминов более чем с двумя молекулами аммиака*. Однако это едва ли объясняется тем, что такие амины не существуют. Этот факт просто указывает на большую их неустойчивость. Для систем аммиачных комплексов ртути (II) было найдено, что полный эффект $T_{2,3}$ имеет необычно высокое значение 7,7. Если предположить подобный или даже меньший полный эффект для систем аммиачных комплексов меди (I) и серебра, то станет ясно, что существование богатых аммиаком комплексов нельзя непосредственно наблюдать в пределах области, доступной для измерения.

в. Системы типичных четырехзарядных ионов металлов и двухзарядных ионов металлов группы железа

Системы ацидо-комплексов меди (II), цинка и кадмия изучали** много, но редко так, чтобы полученные данные позволили провести хотя бы примерный расчет лиганд-эффекта. Однако целесообразно допустить, что все системы этого типа, подобно соответствующим системам аммиачных комплексов, имеют обычную кривую образования с малым остаточным эффектом до тех пор, пока N не становится равным 4, по крайней мере в присутствии однозарядных лигандов.

Что касается двухзарядных «хелатообразующих» ионов оксалата, Клейтон и Восбер определили константы для присоединения двух первых ионов оксалата в случае ионов цинка и кадмия; однако имеется некоторое сомнение относительно

* См. стр. 133 настоящей работы и [III, стр. 16].

** Кроме литературы, цитированной в таблицах, см. [37].

третьих констант (см. табл. 6). Поэтому имеющиеся измерения недостаточно точны, чтобы позволить решить с определенностью, имеет ли кривая образования «остановку» после связывания двух первых ионов оксалата. Этилендиамин, подобно иону оксалата, является «хелатообразующим» лигандом. Ионы цинка и кадмия связывают три молекулы этилендиамина довольно легко, но кривая образования для них еще не получена. Однако известно, что ион триэтилендиаминмеди (II) весьма легко отщепляет третью молекулу этилендиамина. Таким образом, ион диэтилендиаминмеди (II) как будто в значительно большей степени, чем аналогичные ионы цинка и кадмия, является почти насыщенным комплексом, обладающим только слабой способностью к дальнейшему комплексообразованию.

Доказано, что в присутствии аммиака и этилендиамина двухзарядные ионы металлов группы железа имеют обычную кривую образования в соответствии с характеристическим координационным числом 6. Поэтому можно было бы ожидать, что они будут вести себя аналогичным образом в присутствии анионов, но этого не происходит или по крайней мере происходит редко. Так, многочисленные исследования* показали, что синие растворы хлорида кобальта (II), вероятно, содержат тетрахлоро-комплекс при очень высоких концентрациях ионов хлора и что аналогичные комплексы присутствуют в соответствующих растворах бромида, йодида и роданида кобальта (II). Только в желто-красных растворах цианида кобальта (II) обнаружен гексациано-комплекс в соответствии с координационным числом 6. В желтых растворах цианида никеля имеется довольно устойчивый тетрациано-комплекс, но с увеличением избытка ионов цианида желтая окраска становится более интенсивной и принимает красноватый оттенок. Весьма возможно, что изменение цвета вызвано превращением тетрациано-иона в гексациано-ион**. Если это справедливо, то можно сравнить систему цианидных комплексов никеля с изученной Н. Бьеррумом и Киршнером системой роданидных комплексов золота (III). В этой системе тетрароданидо-ион сначала устойчив в довольно широком интервале концентраций, а затем присоединяет два дополнительных иона роданида при достаточно высоких концентрациях роданида.

Поэтому, суммируя вышесказанное, можно прийти к следующему заключению. Вероятно, *довольно общим явлением оказывается то, что системы комплексов, имеющие два или четыре равноценных координационных положения, являются*

* [38], см. особенно [39].

** Ср. [40].

только условно насыщенными и обладают остаточной способностью к изменению координационного числа до более высокого значения (обычно 4 или 6), тогда как системы с шестью равноценными координационными положениями, по-видимому, не имеют подобной тенденции. Однако нужно еще проделать большую работу, прежде чем данные относительно хотя бы важнейших систем этого типа станут полными.

3. Системы акво-кислот, описанные в литературе

Трудно определить константы кислотной диссоциации системы акво-кислот, или, иначе (ср. стр. 21), константы устойчивости, для соответствующей системы гидроксо-комплексов. Это прежде всего потому, что ионы металлов с наибольшей способностью образования гидроксо-комплексов обычно в присутствии ионов гидроксила дают осадки нерастворимых или умеренно растворимых гидроокисей*. Также имеет значение то, что выделение ионов водорода из акво-ионов часто приводит к образованию полимерных оксо-ионов металла**. Поэтому не удивительно, что только в ограниченном числе случаев известен порядок величины первой и, только в исключительно немногих случаях, также и второй константы кислотной диссоциации. Кроме того, некоторые константы кислотной диссоциации получены из данных измерения кислотной силы амфотерных гидроокисей металлов. В табл. 7 кратко изложены сведения, имеющиеся в литературе, относительно ряда систем акво-кислот, наиболее полно изученных, особенно в отношении числа координационно связанных молекул воды. Не все приведенные константы являются термодинамическими константами, но это не мешает выполнить некоторые расчеты. В таблице приведены не сами константы кислотной диссоциации, а показатели констант кислотной диссоциации $pK_n = -\lg K_n$, и, когда известно более одной константы кислотной диссоциации, лиганд-эффект, вычисленный при помощи обычного выражения для остаточного эффекта***. Этим методом, по данным Н. Бьеррума и Лама

* Определение констант кислотной диссоциации на основании изучения гидролиза в растворах чистой соли металла возможно только для самых сильных акво-кислот. В случае очень слабых акво-кислот слишком большую роль играют небольшие примеси кислот или оснований в исследуемой соли. По этой причине многочисленные исследования гидролиза солей металлов, описанные в литературе, практически не имеют значения.

** Примером этого служит ион бериллия (см. результаты измерений, приведенных в настоящем исследовании, стр. 179).

*** При расчете статистического эффекта N принимали равным числу молекул воды в данном комплексном ионе n , кроме того, полагали, что каждая молекула воды может отщепить только один водородный ион.

Таблица 7

КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ И ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ
ЛИГАНД-ЭФФЕКТА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ АКВО-КИСЛОТ

Акво-кислота	pK_1	pK_2	$S_{1,2}$	$L_{1,2}$
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	2,5 (25°) [41] 2,2 (15°) [42] ^a	4,7	0,38	1,8
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	4,0 (17°) [45] 3,9 (15°) [42] ^a	6,2	0,38	1,8
$\left[Cr \begin{smallmatrix} (H_2O)_4 \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \right]^+$	5,4 (17°) [43]			
$\left[Co \begin{smallmatrix} (H_2O) \\ (NH_3)_5 \end{smallmatrix} \right]^{3+}$	5,7 (15°) [42] ^a			
$\left[Co \begin{smallmatrix} (H_2O)_2 \\ (NH_3)_4 \end{smallmatrix} \right]^{3+}_{цис}$	5,3 (25°) [44] 5,2 (15°) [42] ^a	7,3	0,60	1,4
$\left[Co \begin{smallmatrix} (H_2O)_3 \\ (NH_3)_3 \end{smallmatrix} \right]^{3+}$	4,7 (15°) [42] ^a			
$\left[Co \begin{smallmatrix} (H_2O)_4 \\ (NH_3)_2 \end{smallmatrix} \right]^{3+}$	3,4 (15°) [42] ^a			
$\left[Pt \begin{smallmatrix} (H_2O)_2 \\ (NH_3)_2 \end{smallmatrix} \right]^{++}_{транс}$	4,3 (20°) [45]	7,4	0,60	2,5
$\left[Pt \begin{smallmatrix} (H_2O)_2 \\ (NH_3)_2 \end{smallmatrix} \right]^{++}_{цис}$	5,6 (20°) [45]	7,3	0,60	1,1
$Al(H_2O)_6^{3+}$	4,9 (15°) [42] ^a			
$Mg(H_2O)_6^{++}$	12,1 [46]			
$Ca(H_2O)_6^{++}$	12,8 [47]			

Продолжение табл. 7

Акво-кислота	pK_1	pK_4	pK_4	$L_{1,4}$
$\text{Cu (H}_2\text{O)}_n^{++}$	~ 7 [48]	13,1 [49]		1,6
$\text{Zn (H}_2\text{O)}_n^{++}$	9,8 [50]		~ 44 [51] ^б	0,6
Акво-кислота	pK_1	pK_2	$L_{1,2}$	$T_{2,3}$
$\text{Ag (H}_2\text{O)}_n^+$	11,7 [53]	12,1	-0,2	
$\text{Hg (H}_2\text{O)}_n^{++}$	2,8 [54] ^в	3,5 [55]	+0,1	11,3

^а Все константы, установленные этими авторами, являются истинными термодинамическими константами.

^б См. также [52].

^в См. также стр. 175 в экспериментальной части настоящей работы.

с сотрудниками*, рассчитан лиганд-эффект $L_{1,2}$ для ионов гексаксохрома (III) и гексаксожелеза (III). Кроме того, лиганд-эффект вычислен для ионов *цис*-диаквотетрамминкобальта (III), *цис*- и *транс*-диакводиамминплатины (II) по данным К. Ен-сена.

Что касается акво-ионов меди (II) и цинка, автор полагает, что эти ионы последовательным отщеплением четырех водородных ионов в сильнощелочном растворе превращаются в тетрагидроксо-ионы.

Для обоих ионов порядок величины первой константы кислотной диссоциации известен из данных исследования гидролиза. Для иона меди (II) известна также четвертая константа кислотной диссоциации из определений Дауэллом и Джонстоном растворимости кристаллической окиси меди (II)** в растворе гидроокиси натрия. Произведение четырех первых констант кислотной диссоциации акво-иона цинка известно из определений Куншертом концентрации акво-иона цинка в растворах цинката. Относительно акво-иона серебра известно, что этот ион последовательным отщеплением двух водородных ионов в щелочном растворе превращается в дигидроксо-ион. Действительно, из полученной Джонстоном, Чута и Гарретом кривой растворимости окиси серебра в разбавленном растворе

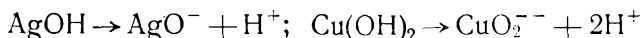
* Литературу для этого раздела см. в табл. 7.

** В противоположность большинству более старых определений растворимости амфотерных гидроокисей это пример исследования, выполненного с хорошо образованной донной фазой.

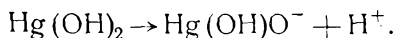
гидроокиси натрия автор рассчитал, что pk_1 и pk_2 равны соответственно 11,7 и 12,1. Эти величины находятся в хорошем соответствии с тем, что вычисленное из растворимости, определенной Лауэ, значение $pK_2 = pk_1 + pk_2$ равно 23,9. В случае акво-иона ртути (II) первую константу кислотной диссоциации определяли из некоторых предварительных измерений, проведенных в настоящей работе, а pK_2 и pk_3 взяты из работы Гаррета и Хершлера, в которой определена кривая растворимости окиси ртути (II). Табл. 7 содержит значения лиганд-эффекта, вычисленные для систем комплексов серебра и ртути (II) при предположении, что $N = 2$, и для систем комплексов меди (II) и цинка при предположении $N = 4$. Кроме того, вычислен полный эффект $T_{2,3}$ для системы комплексов ртути (II). Можно видеть, что этот эффект в системе акво-кислот ртути (II) даже больше, чем в системах аммиачных и галогенидных комплексов ртути (II).

а. Обсуждение природы акво-кислот и величины лиганд-эффекта

Ранее всюду предполагали, что во всех случаях, когда не только акво-ион, но также и основные продукты реакции не полимеризованы, можно рассчитать образование лишь гидроксо-комплексов*. Справедливость этого предположения косвенно подтверждается тем, что вычисленные значения лиганд-эффекта имеют обычный порядок величины**, но это утверждение не является общепринятым. Так, многие авторы даже в самых последних работах*** предполагают, что амфотерные гидроокиси металлов непосредственно или через промежуточные стадии отщепляют гидроксильный водород, образуя оксо-комплексы, например:



или



* Возможно, впервые нечто в этом роде утверждал Н. Бьеррум в своей докторской диссертации [56]. Аналогичное толкование он дает также в своей книге [57].

** Связанная группа гидроксила будет, конечно, всегда обладать слабыми кислотными свойствами, но, учитывая относительно малый лиганд-эффект в системах акво-кислот и весьма значительную разность (около 17 единиц pk) между кислотной силой молекулы воды и иона гидроксила (см. [58]), автору кажется весьма невероятным, чтобы в области, где образуются гидроксо-комплексы, могли образовываться какие-либо оксо-комплексы.

*** Кроме работ, цитированных в табл. 6, см. [59].

Однако, по мнению автора, значительно правильнее писать $\text{AgOH} \cdot \text{aq} \rightarrow \text{Ag}(\text{OH})_2^- + \text{H}^+$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{aq} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$ или, учитывая процесс непосредственного присоединения ионов гидроксила,

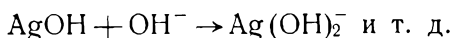


Таблица 8

СРАВНЕНИЕ ЛИГАНД-ЭФФЕКТА В СИСТЕМАХ С ОДНИМ И ТЕМ ЖЕ ИОНОМ
МЕТАЛЛА И РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ А

	NH_3	OH^-	Cl^-	Br^-	J^-	SCN^-	CN^-
$\text{Ag}^+ + 2\text{A}$	$L_{1,2} = -1,2$	$L_{1,2} = -0,2$					
$\text{Hg}^{++} + 2\text{A}$	$L_{1,2} = -0,5$	$L_{1,2} = 0,1$	$L_{1,2} = 0,3$	$L_{1,2} = 0,5$			
$\text{Zn}^{++} + 4\text{A}$	$L_{1,4} = -0,3$	$L_{1,4} = 0,6$					$L_{1,4} = 0,6$
$\text{Cd}^{++} + 4\text{A}$	$L_{1,4} = 0,2$				$L_{1,3} = 0,2$		
$\text{Cu}^{++} + 4\text{A}$	$L_{1,4} = 0,27$	$L_{1,4} = 1,6$					
$\text{Cr}^{3+} + 6\text{A}$		$L_{1,2} = 1,8$				$L_{1,6} = 0,6$	
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{A}$		$L_{1,2} = 1,8$				$L_{1,3} = 0,9$	
$\text{Co}^{3+} + 6\text{A}$	$L_{1,6} = 0,28$						

В целях получения сведений относительно факторов, определяющих лиганд-эффект, этот эффект в исследованных системах аква-кислот (или, если предпочитают, гидроксо-комплексов) сравнивали с лиганд-эффектом в других системах комплексов, содержащих тот же ион металла, но другой лиганд (табл. 8). Однако в табл. 8 некоторые данные должны быть приняты с определенной оговоркой: они не позволяют сделать вполне надежные выводы. Тем не менее можно сказать следующее:

1. Лиганд-эффект в целом больше в изученных системах гидроксо-комплексов, а также ацидо-комплексов, чем в исследованных системах аммиачных комплексов. Это, по-видимому, объясняется электростатическим эффектом, который, согласно определению, положителен в первых системах и равен нулю в системах аммиачных комплексов. Взяв разности между лиганд-эффектом в системах аква-кислот и соответствующим остаточным эффектом в системах аммиачных комплексов, получим следующие значения: 1,0 для систем комплексов серебра, 0,7 для ртути, 0,9 для цинка и 1,3 для систем комплексов

меди (II). Как видно, эти разности довольно постоянны. Согласно формуле Бьеррума (3) на стр. 62, расстояние около 3 Å между ионами металла и ионами гидроксила соответствует среднему значению электростатического эффекта, равному 1,0. По данным рентгенографического анализа, указанное расстояние короче действительного на величину порядка 2 Å. Лучшего совпадения нельзя ожидать, так как остаточный эффект в системах окво-кислот и ацидо-комплексов может очень отличаться от остаточного эффекта в системах аммиачных комплексов.

2. Имеет ли система меньший или больший лиганд-эффект, вероятно, до некоторой степени зависит от индивидуальных свойств иона металла. Так, по-видимому, характерно, что остаточный эффект независимо от лиганда обычно отрицателен в системах комплексов серебра и ртути (II). Конечно, невозможно игнорировать то, что индивидуальные различия между лигандами имеют большое значение. Если два типа обменивающихся лигандов являются изотопами или близкими в другом отношении, они будут влиять на центральный ион почти одинаково, и поэтому следует ожидать, что система комплексов будет иметь очень малый остаточный эффект*.

б. О кислотной силе окво-ионов и влиянии заместителей

Кислотная сила окво-ионов зависит от заряда центральных ионов [61], кроме того, она в значительной степени изменяется при введении заместителей**. По-видимому, играет роль также взаимное расположение лигандов. Так, ион *транс*-диакводиамминплатины (II), согласно измерениям К. Енсена (см. табл. 7), является кислотой в 20 раз более сильной, чем соответствующее *цис*-соединение. На влияние замещения также указывает табл. 7. Из нее, например, видно, что электроотрицательный ион хлора делает дихлороаквохром-ион более сильной кислотой, чем моногидроксохром-ион, несмотря на больший заряд последнего; кроме того, введение аммиака в акводиамминкобальт (III)-ион вызывает уменьшение кислотной силы, значи-

* Примером изотопного обмена является обмен между обычной молекулой воды и окисью дейтерия. По статистическим соображениям можно ожидать, что константа равновесия

$$k = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]}$$

имеет значение 4, тогда как по последним расчетам Топли и Айринга [60] при 25° она равна 3,26 и при 100° — 3,40. Как видно, отклонение от 4 относительно мало.

** См. [62].

тельно более явно выраженное, чем можно было ожидать из статистических соображений. Оба этих примера выражают предполагаемое влияние электроотрицательного и электроположительного замещения в кислоте. Но какие еще выводы можно сделать? Кислотная сила акво-иона является мерой того, в какой степени центральный ион и введенные заместители влияют на связанные молекулы воды. В соответствии с этим вероятно также, что константа кислотной диссоциации увеличивается с ростом энергии связи воды, по крайней мере, если считать, что химическая связь имеет электростатическую природу*. Следовательно, можно ожидать, что бедные аммиаком комплексы в системе аммиачных комплексов кобальта (III) содержат наиболее прочно связанные молекулы воды. Если принять это положение также и для кислотных свойств ионов аминов, т. е. по отношению к их способности образовывать ионы амида**, то было бы естественно представить, что замещение молекулы воды более электроположительным аммиаком не только уменьшит способность к отщеплению протонов от уже имеющихся молекул аммиака, но также до некоторой степени ослабит связь самого аммиака. В системе комплексов кобальта (III) связь как аммиака, так и воды ослабевала бы с ростом числа присоединенных молекул аммиака. Это находится в хорошем соответствии с тем фактом, что остаточный эффект в целом мал. Положительный знак остаточного эффекта выражает в связи с этим прежде всего то, что именно связь аммиака ослабевает с ростом числа присоединенных молекул аммиака.

Ранее был приведен обзор существующих данных по равновесию в системах со ступенчатым комплексообразованием. Наиболее важный результат этих исследований заключается в том, что *каждая система комплексов имеет характеристическое*

* Относительно влияния деформации см. стр. 80.

** Аммиачные комплексы ртути (II), платины (IV) и родия в заметной степени отщепляют ионы водорода, вероятно, потому, что молекулы аммиака особенно сильно связаны в этих комплексах. Аммиачные соединения платины особенно полно исследовали Грюнберг и Фаерман [63], которые нашли значительное сходство этих соединений с подобными системами акво-кислот. Недавно Шварценбах [64] обратил внимание на то, что разность в кислотности между акво-соединениями и аминами платины (IV) очень точно равна подобной разности для соответствующих соединений родия и является величиной того же порядка, что и разности в кислотности для молекул воды и аммиака, т. е. приблизительно 7 единиц pK . Если это не случайное совпадение, то его можно использовать как правило, при помощи которого можно вычислить порядок величины констант кислотной диссоциации ионов аминов по данным для акво-ионов.

координационное число (обычно 2, 4 или 6) и что остаточный эффект, если пренебречь образованием всех комплексов с координационным числом выше характеристического, можно считать относительно малым положительным или отрицательным поправочным членом. Следовательно, приближенно можно считать, что отношение ступенчатых констант определяется исключительно статистическим и электростатическим эффектами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Châtelet M., C. R., **202**, 217 (1936).
2. Wijs de, M-lle, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 663 (1925).
3. Bodländer, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 3933 (1903).
4. Davies, J. Chem. Soc., 2093 (1938).
5. Güntelberg E., Studier over Elektrolyt-Aktiviteter i vandige Opløsninger, Doctoral Thesis, Copenhagen, 1938, S. 62—77.
6. Job, Ann. chim. [10] **9**, 113 (1928); [11] **6**, 97 (1936).
7. Bjerrum N., Z. anorg. Chem., **119**, 189 (1921); Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, **5**, 131 (1926).
8. Møller M., Studies on aqueous solutions of the iron thiocyanates, Doctoral Thesis, Copenhagen, 1937.
9. Prytz M., Z. anorg. Chem., **172**, 147 (1928).
10. Bates, Vosburgh, J. Am. Chem. Soc., **60**, 137 (1938).
11. Morse, Z. physik. Chem., **41**, 709 (1902); Luther, Z. physik. Chem., **47**, 107 (1904).
12. Sand, Breest, Z. physik. Chem., **59**, 428 (1907); Drucker, Z. Elektrochem., **18**, 236 (1912); Linhart, J. Am. Chem. Soc., **38**, 1272 (1916).
13. Schlesinger, Valkenburgh, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1212 (1931).
14. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2744 (1939).
15. Fromherz, Kun-Hou Lih, Z. physik. Chem., **A 167**, 103 (1933).
16. Bodländer, Eberlein, Z. anorg. Chem., **39**, 222 (1904).
17. Bodländer, Eberlein, Z. anorg. Chem., **39**, 213 (1904).
18. Bodländer, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 3934 (1903).
19. Bodländer, Storbeck, Z. anorg. Chem., **31**, 1 (1902).
20. Heinerth, Z. Elektrochem., **37**, 61 (1931).
21. Náray-Szabó, Szabó, Z. physik. Chem., **A 166**, 228 (1933).
22. Kunschert, Z. anorg. Chem., **41**, 359 (1904).
23. Britton, Dodd, J. Chem. Soc., 1940 (1932).
24. Kunschert, Z. anorg. Chem., **41**, 348 (1904).
25. Sherrill, Z. physik. Chem., **43**, 705 (1903).
26. Euler, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 3400 (1903).
27. Sartori, Gazz. chim. Ital., **66**, 688 (1936).
28. Masaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **6**, 233 (1931).
29. Bjerrum N., Kirschner, Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [8] **5**, № 1, 1—76 (1918).

30. Money, Davies, Trans. Faraday Soc., **28**, 609 (1932).
31. Clayton, Vosburgh, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2414 (1937).
32. Sartori, Gazz. chim. Ital., **64**, 3 (1934).
33. Stackelberg, Freyhold, Z. Elektrochem., **46**, 120 (1940).
34. Kunschert, Z. anorg. Chem., **41**, 338 (1904).
35. Mettler, Vosburgh, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2625 (1933).
36. Bodländer, Eberlein, Z. anorg. Chem., **39**, 223 (1904).
37. Abegg, Schäfer, Z. anorg. Chem., **45**, 293 (1905); Riley, Smith, J. Chem. Soc., 1448 (1934); Doehlemann, Fromherz, Z. physik. Chem., **A 171**, 353 (1934); Stackelberg, Freyhold, Z. Electrochem., **46**, 120 (1940).
38. Gróh, Z. anorg. Chem., **146**, 305 (1925); *ibid.*, **162**, 321 (1927); Howell, Jackson, J. Chem. Soc., 1268 (1936); *ibid.*, 973 (1937).
39. Feitknecht, Helv. chim. Acta, **20**, 659 (1937).
40. Job, Samuel, C. R., **177**, 188 (1923).
41. Lamb A. B., Jacques, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1215 (1938).
42. Brønsted J. N., Volqvartz, Z. physik. Chem., **134**, 97 (1928).
43. Bjerrum N., Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, **5**, 129 (1926).
44. Lamb A. B., Damon, J. Am. Chem. Soc., **59**, 383 (1937).
45. Grünberg A., Rjabtschikoff D., Acta physicochim. URSS, **3**, 555 (1935); Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **242**, 87 (1939).
46. Gjaldbæk J. K., Z. anorg. Chem., **144**, 269 (1925).
47. Kilde G., Z. anorg. Chem., **218**, 113 (1934).
48. Davies C. W., J. Chem. Soc., **910** (1935); O'Sullivan J. B., Trans. Faraday Soc., **21**, 319 (1925—1926); Quintin M., Mlle, J. chim. phys., **24**, 715 (1927).
49. McDowell, Johnston, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2009 (1936).
50. Prytz Milda, Z. anorg. Chem., **200**, 133 (1931).
51. Kunschert F., Z. anorg. Chem., **41**, 346 (1904).
52. Stackelberg, Freyhold, Z. Elektrochem., **46**, 120 (1940).
53. Johnston, Cuta, Garrett, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2311 (1933); Laue E., Z. anorg. Chem., **165**, 325 (1927).
54. Ley H., Z. physik. Chem., **30**, 249 (1899).
55. Garrett, Hirschler, J. Am. Chem. Soc., **60**, 299 (1938).
56. Bjerrum N., Studier over basiske Kromiforbindelser, Doctoral Thesis. Copenhagen, 1908, S. 134 und and.
57. Bjerrum N., Lærebog i Uorganisk Kemi, **4**, Aufl., 1937, S. 297.
58. Bjerrum N., Z. physik. Chem., **106**, 231 (1923).
59. Johnston, Leland, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1439 (1938).
60. Topley, Eyring, J. Chem. Phys., **2**, 217 (1934).
61. Kossel, Ann. Physik., [4] **49**, 229 (1916).
62. Brønsted J. N., J. Phys. Chem., **30**, 777 (1926); Bjerrum N. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, **5**, 129 (1926).
63. Grünberg, Faermann, Z. anorg. Chem., **193**, 193 (1930).
64. Schwarzenbach, Z. physik. Chem., **A 176**, 145 (1936).

VI. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЯЗИ С НОВЫМИ ИССЛЕДОВАНИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОВ МЕТАЛЛОВ

1. Устойчивость аминов металлов в водном растворе и определяющие ее факторы

Если в соответствии с мнением Косселя, Фаянса и других принять, что химические силы между ионами металла, молекулами аммиака и воды обусловлены лишь электрическим притяжением между электрическими зарядами иона металла и постоянными и индуцированными диполями молекул, то можно объяснить многое в образовании и устойчивости аминов*. Следует отметить только два интересных момента. Известно, что постоянный дипольный момент воды несколько больше постоянного дипольного момента аммиака**, но зато аммиак больше поляризуется, о чем свидетельствуют рефрактометрические измерения и, вероятно, поэтому молекулы аммиака обычно связаны с ионами металла сильнее, чем молекулы воды. Различие в поляризуемости проявляется меньше в случае больших ионов щелочных и щелочноземельных металлов с электронной оболочкой инертного газа. Этим объясняется то, что в водных растворах этих ионов не образуются амины (исключение составляют только очень концентрированные растворы). Этого не наблюдается в случае ионов металлов побочных групп, которые вследствие своей электронной конфигурации имеют значительно большую энергию поляризации*** и где соответственно происходит значительное образование аминов даже при малых концентрациях (если только радиус не очень велик и мал заряд).

Для исследованных систем аммиачных и этилендиаминовых комплексов в табл. 9 сравниваются первая константа устойчивости k_1 и общая константа системы комплексов K_N с радиусом ионов металлов и первой константой кислотной диссоциации акво-ионов металлов. Почти все значения констант для аммиачных комплексов основаны на измерениях автора в 2 н. растворе

* Ван-Аркель и де Бур в своей книге [1] пытались объяснить устойчивость комплексных соединений на основе теории Косселя.

** Согласно Ландольту — Бернштейну, дипольный момент воды $1,84 \cdot 10^{-18}$, а дипольный момент аммиака $1,44 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.

*** См., например, [2].

Таблица 9

ИМЕЮЩИЕСЯ ДАННЫЕ О КОНСТАНТАХ УСТОЙЧИВОСТИ АММИАЧНЫХ
И ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПЕРВОЙ КОНСТАНТЕ
КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ АКВО-ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Ион	Радиус иона, Å	pK_1 (акво- кислота)	$\lg k_1$ (NH ₃)	$\lg K_N$ (NH ₃)	N (NH ₃)	$\lg k_1$ (en)	$\lg K_N$ (en)	N (en)
Li ⁺	0,60	—	—0,3 ^а	—2,4 ^а	3?	—	—	—
Tl ⁺	1,49	~ 12? ^а	—0,9 ^е	—	?	0,4 ^е	—	—
Cu ⁺	0,96	—	5,70	10,39	2	—	—	—
Ag ⁺	1,26	11,7	3,20	7,03	2	~ 5? ^з	7,84 ^з	2
Mg ⁺⁺	0,65	12,1	0,23 ^а	—3,3 ^а	6	0,37 ^и	—	—
Ca ⁺⁺	0,99	12,8	0,2 ^а	—5,7 ^а	6?	—	—	—
Zn ⁺⁺	0,74	9,8	2,37	9,46	4	—	—	—
Cd ⁺⁺	0,97	~ 10 ^б	2,65	7,12	4	—	—	—
Hg ⁺⁺	1,10	2,8	8,8	17,5	2	—	—	—
Cu ⁺⁺	0,80	~ 7	4,15	12,67	4	—	5,8? ^к	2
Mn ⁺⁺	0,91	? ^в	—	~ 9? ^ж	6	2,73	5,66	3
Fe ⁺⁺	0,83	5,9 ^г	—	—	6	4,28	9,52	3
Co ⁺⁺	0,82	? ^в	2,11	5,11	6	5,89	13,82	3
Ni ⁺⁺	0,78	? ^в	2,79	8,74	6	7,66	18,61	3
Co ³⁺	< 0,82	—	7,3 ^л	35,21	6	—	48,69	3

^а Из измерений Денхама и Марриса [3] вычислено, что pK_1 равен 9 или менее, но эта величина, несомненно, слишком низка, так как гидроокись таллия (I) известна как сильное основание почти с нормальным коэффициентом удельной электропроводности (см. [4]).

^б Согласно Денхаму и Маррису [5] и Кентен [6] гидролиз в растворах солей кадмия несколько больше, чем в растворах солей цинка, в то время как по данным Чупра [7] — несколько меньше.

^в Литературные данные (см. особенно [8]) слишком противоречивы, чтобы получить хотя бы не совсем точное представление относительно рассматриваемых констант гидролиза.

^г См. [9] и также [10]. Согласно этой работе, в которой исследовали диссоциацию гидроокиси железа (II), константа гидролиза скорее порядка $pK_1 \approx 8$.

^д Данные автора для 2 н. раствора NH₄NO₃ при комнатной температуре (см. стр. 153).

^е Величины, определенные Жобом [11] в водном растворе при 16°. См. также стр. 183 настоящей работы.

^ж Неточное значение, определенное Брезиним [12] при помощи капельного ртутного электрода. Вероятно, сильно завышено.

^з Величины определены Жобом [13]. Согласно его данным, ион серебра связывает два иона этилендиамина (см., кроме того, стр. 95).

^и Предварительное значение, основанное на измерениях автора (см. стр. 215).

^к Спектроскопически установленное Жобом [14] значение константы устойчивости иона диэтилендиаминмеди (II), несомненно, слишком низкое. Это следует, например, из того, что, пользуясь тем же методом, Жоб вычислил соответствующую константу тетрамина, заниженную на несколько порядков.

^л Ввиду отсутствия данных для прямого определения этой величины она вычислена из k_3 , k_5 и K_6 при допущении, что остаточный эффект постоянен.

нитрата аммония, значения констант для этилендиаминовых комплексов — в 1 н. растворе хлорида калия при 30°. Только в нескольких случаях (когда автор не делал этих измерений) использованы литературные данные с соответствующими критическими замечаниями (см. примечания). Приведенные константы кислотной диссоциации частично взяты из табл. 7.

Во всех случаях, где это возможно, т. е. для всех ионов с электронной оболочкой инертных газов или с 18-электронной оболочкой, для радиусов ионов металлов приведены значения Полинга [15]. Для остальных ионов металлов даны эмпирические значения Гольдшмидта, кроме иона меди (II), для которого величина радиуса взята из статьи Ван-Беевера [16].

Из данных табл. 9 видно, что ионы с одинаковым зарядом, принадлежащие к одной группе периодической системы (например, ионы магния и кальция, меди (I) и серебра, цинка и кадмия), в общем обладают способностью к образованию аминов, которая уменьшается с возрастанием радиуса иона. Данные таблицы ясно показывают исключительное значение электронной оболочки иона. Заслуживает внимания, например, то, что ион таллия (I), имеющий, если исключить его два внешних электрона, ту же электронную оболочку, что и ион серебра, проявляет более слабую способность к образованию аминов, чем ион лития. Чтобы судить, при каких условиях образование гидроксо-комплексов мешает образованию аминов, в табл. 9 сравниваются константы устойчивости аминов и первые константы кислотной диссоциации аква-ионов металлов. Это интересно и как прямое сравнение этих двух форм комплексообразования. В случае иона кальция константа кислотной диссоциации только на $\sim 2,9$ единиц pK меньше константы кислотной диссоциации самой воды

$$k_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \sim \frac{10^{-14}}{55}.$$

Это выражает тот факт, что положительный заряд ионов с электронной оболочкой типа инертного газа вызывает лишь слабую деформацию связанных молекул воды, что хорошо согласуется с очень малой способностью таких ионов к образованию аминов. При сравнении константы кислотной диссоциации (которая пропорциональна константе устойчивости гидроксо-комплексов) с константами устойчивости аминов ионов металлов с другими электронными оболочками поражает то, что увеличение способности к образованию гидроксо-комплексов идет до некоторой степени параллельно возрастанию способности к образованию аминов. От иона цинка к иону кадмия способность к образованию аминов и гидроксо-комплекс-

сов не изменяется в значительной степени. Но если перейти к иону ртути (II) (весьма близкому к подгруппе серебра вследствие своего координационного числа 2), способность к комплексообразованию обоих типов весьма значительно возрастает. Согласно правилу Абега — Бодлендера [17], способность к комплексообразованию в целом должна возрастать с уменьшением нормального электродного потенциала. В применении к подгруппам цинка и серебра это правило находится в противоречии с утверждением, что способность к комплексообразованию уменьшается с увеличением размера центрального иона. Вероятно, поэтому одно время о правиле Абега — Бодлендера было высказано много критических замечаний*. Тем не менее, когда правило применяют для сравнения ионов кадмия и ртути (II) и, вероятно, также ионов серебра и золота (I)**, оно не вызывает сомнения. Это обусловлено тем, что влияние увеличения радиуса иона в этих случаях уравнивается тем, что электронная оболочка золота (I) и ртути (II) деформируется значительно больше, чем электронная оболочка кадмия и серебра, несмотря на то что в обоих случаях на внешней оболочке имеется 18 электронов.

2. Теплота гидратации и теплота образования амминов в водном растворе

В водном растворе ионы металлов гидратированы большим или меньшим числом молекул воды***, но, за некоторым исключением****, о составе рассматриваемых аква-ионов ничего определенного неизвестно. Изучением диализа Бринцингер [22] пытался провести различие между химически связанной и менее прочно связанной водой в гидратированных ионах металлов. Это, конечно, в принципе невозможно, если применять метод, учитывающий только размер иона*****. Независимо от этого разумно представить наличие аква-иона, в первой оболочке которого молекулы воды связаны химически во всех случаях, когда ион металла проявляет отчетливую способность

* Ср. [18].

** См. обзор Бодлендера [19].

*** Относительно сравнения наиболее вероятных значений теплоты гидратации см. [20]. Литературу см. также в [21].

**** На основании обширных исследований комплексных соединений ионов металлов Йергенсена, Вернера и Н. Бьеррума следует считать твердо установленным, что трехзарядные ионы металлов группы железа, особенно ионы кобальта (III) и хрома (III), в водном растворе образуют устойчивые гексако-ионы.

***** Относительно критических замечаний о работе Бринцингера см. также [23].

к комплексообразованию. Согласно Косселю, было принято (см. стр. 73), что первая константа кислотной диссоциации акво-иона увеличивается с ростом прочности связи молекул воды с ионом металла. Это не означает, что константа кислотной диссоциации прямо пропорциональна прочности связи воды. Наоборот, так как ион гидроксила значительно больше деформируется, чем молекула воды, то причину большой константы кислотной диссоциации следует искать прежде всего в том, что ион металла проявляет относительно большее сродство к иону гидроксила, чем к молекуле воды. С точки зрения электростатики ясно, что с ростом способности связывать сильно деформируемые лиганды (независимо от того, идет ли речь об ионе гидроксила, молекуле аммиака, ионе галоида и т. д.) должно происходить увеличение сродства к менее деформируемым лигандам, подобным молекулам воды. Исходя из этого, по мнению автора, *способность, с которой ион металла в водном растворе образует определенные комплексные соединения с аминами, анионами и т. п., естественно рассматривать как меру того, насколько сам акво-ион является химическим соединением.*

Если акво-ионы металлов побочных групп представляют собой химическое соединение в большей степени, чем гидратированные ионы щелочных или щелочноземельных металлов, то можно ожидать, что первые имеют наибольшую теплоту гидратации. Конечно, нельзя надеяться на то, что эта закономерность всегда справедлива, но ее можно применять, когда сравниваемые ионы имеют одинаковые заряд и радиусы. С таким ограничением это кажется справедливым, хотя не является причиной какого-нибудь значительного эффекта. Это видно из табл. 10, в которой теплота гидратации некоторых ионов металлов в газообразном состоянии сравнивается с радиусом ионов (по Полингу и Гольдшмидту). Приведенные теплоты гидратации частично вычислены Латимером [24] на основании циклических процессов Фаянса — Борна, отчасти Уэббом [25], который использовал диэлектрические свойства воды и кажущийся радиус иона металла (вычисленный из парциального мольного объема и полной теплоты гидратации электролита при бесконечном разбавлении). Наконец, в табл. 10 сравниваются вычисленные значения теплот гидратации с теплотой образования некоторых ионов типичных аминов металлов в водном растворе. Часть данных принадлежит автору, другая часть взята из опубликованных калориметрических исследований. Можно видеть, что теплота образования аминов, которая, конечно, зависит от числа связанных молекул аммиака, увеличивается с устойчивостью аммиачного комплекса, но в целом очень мала по сравнению с теплотой гидратации.

Таблица 10

ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ И ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ АММИНОВ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Ион	Радиус иона, Å	Вычисленная теплота гидратации, ккал		Теплота образования иона данного аммина (акво-ион + NH ₃ в вод- ном растворе), ккал
		по данным Латимера	по данным Узбба	
H ⁺	—	242	249	NH ₄ ⁺ 12,3 [26]
Li ⁺	0,60	119	—	—
K ⁺	1,33	77	82	—
Tl ⁺	1,49	—	79	—
Cu ⁺	0,96	128	—	Cu(NH ₃) ₂ ⁺ 16,0 ^a
Ag ⁺	1,26	107	96	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ 13,3 ^b
Mg ⁺⁺	0,65	454	—	—
Ca ⁺⁺	0,99	379	—	—
Ba ⁺⁺	1,35	289	—	—
Zn ⁺⁺	0,74	494	525	Zn(NH ₃) ₄ ⁺⁺ 14 ^B
Cd ⁺⁺	0,97	440	473	Cd(NH ₃) ₄ ⁺⁺ 13 ^B
Hg ⁺⁺	1,10	—	486	—
Cu ⁺⁺	0,80	—	—	Cu(NH ₃) ₄ ⁺⁺ 19,7 ^Г
				Cu(NH ₃) ₅ ⁺⁺ 23 ^Г
Co ⁺⁺	0,82	—	—	Co(NH ₃) ₆ ⁺⁺ 13 ^B
Ni ⁺⁺	0,78	—	—	Ni(NH ₃) ₆ ⁺⁺ 19 ^B
Al ³⁺	0,50	1069	—	—

^a По изменению константы устойчивости с температурой [III, стр. 26].^b Калориметрически [27].^Г Определено на основании измерений настоящего исследования.^Г [I, стр. 50]. Вычислено из калориметрических данных Буза [28].

Так как большая часть теплоты гидратации должна вызываться образованием первой сферы *, это показывает, что теплота, являющаяся составной частью энергии связи молекул аммиака, не может быть значительно больше теплоты, входящей в энергию связи молекул воды. С физической точки зрения это, конечно, просто означает, что энергия, выделяющаяся при уменьшении электрического заряда в воде как диэлектрике исключительно

* См. [29].

велика по сравнению с работой, затраченной при обмене сольватированных молекул воды на соответствующие молекулы аммиака.

3. Некоторые соображения относительно характеристического координационного числа, остаточного эффекта и природы химической связи

Электростатическая теория позволяет до некоторой степени говорить о наиболее вероятных для различных случаев* координационных числах. Трудно понять, однако, почему истинные координационные числа в значительной степени определяются свойствами центрального иона и не зависят от природы лиганда. Термин «характеристическое координационное число» уже был использован несколько раз. Он означает *число лигандов, из которых каждый занимает по одному координационному месту, причем эти лиганды, согласно кривой образования системы комплексов, имеют одинаковую энергию связи и расположены в первой оболочке центрального иона*. Это координационное число (например, у ионов металлов группы железа) часто, но далеко не всегда, идентично максимальному координационному числу, которое Вернер** отождествил с максимальным числом лигандов, которые могут быть связаны непосредственно с ионом металла. Максимальное координационное число обычно равно 6 или 4, но может принимать также большие значения, если позволяет пространство***. В тех случаях, когда максимальное и характеристическое координационные числа не совпадают, именно характеристическое координационное число получается из экспериментальной кривой образования. Это координационное число применяли при вычислении остаточного эффекта и лиганд-эффекта (см. главу V). Следует подчеркнуть, что использование характеристического координационного числа приводит к результату (а именно, что остаточный эффект, вычисленный таким способом, по-видимому, всегда является малой и довольно постоянной величиной для каждой системы комплексов), подтверждающему данное выше его определение. Для характеристического координационного числа можно дать более или менее

* См., например, [30].

** См., например, [31].

*** Согласно Хюттигу и Штраубелю [32], ион с радиусом r имеет пространство для восьми лигандов, касающихся центрального иона, если только молекулы лиганда имеют радиус $\leq 1,55r$, тогда как при радиусе $< 2,44r$ имеется место только для шести лигандов. Приняв радиус молекулы аммиака равным $1,6 \text{ \AA}$ и радиус молекулы воды $1,35 \text{ \AA}$, получим, что в любом случае имеется достаточно места для шести молекул воды или аммиака вокруг всех ионов металлов, кроме ионов лития и бериллия.

ясное определение. Кроме того, надо отметить, что трудно, если не невозможно, с точки зрения электростатики понять существование координационного числа, которое энергетически независимо от максимального координационного числа характеризует первую сферу центрального иона. Также трудно, исходя из электростатических представлений, понять, что остаточный эффект может принимать отрицательные значения. Эти и многие другие причины объясняют, почему образование и устойчивость аминов должны, по крайней мере частично, обуславливаться направленными валентностями (независимо от того, будут ли это связи посредством электронных пар, согласно Льюису, Гейтлеру и Лондону, или будут представлять собой электронные связи другого рода *).

В противоположность электростатической гомеоплярная связь обычно отличается определенной «инертностью» **, и можно несомненно принять, что химическая связь большей частью гомеоплярна по природе *** во всех случаях, где равновесие комплексов достигается с трудом или совсем не устанавливается. Но едва ли правильно обратное утверждение, что инертность должна обязательно соответствовать гомеоплярной связи. Интересно сравнить системы аммиачных комплексов магния, кобальта (II) и никеля с системой комплексов кобальта (III). Эти системы имеют характеристическое координационное число 6 и остаточный эффект одного и того же порядка, несмотря на огромное различие в прочности аминов. Что касается природы химической связи, то система малопрочных комплексов магния, несомненно, представляет пример валентных связей, которые являются главным образом ионно-дипольными связями, тогда как в системе очень прочных комплексов кобальта (III) связи являются типичными направленными гомеоплярными связями. Инертность аммиачных комплексов кобальта (III), и особенно их диамагнетизм ****, определенно указывают на это. В сравнении с этими системами положение менее ясно в случае аммиачных комплексов кобальта (II) и никеля, которые по прочности лежат между аналогичными комплексами

* См. [33], а также раздел о теории Полинга в докторской диссертации К. Еисена [34]. Кроме того, см. [35].

** Отсюда название «инертный комплекс», ср. [36].

*** Как пример можно упомянуть комплексы хлороаквохрома (III) (см. [37]), несмотря на то что в этом случае наблюдается относительно малая прочность.

**** Согласно исследований Йоса [38] и Асмуссена [39] не только аммиачные комплексы кобальта (III), но и ионы гексаквокобальта (III) также являются диамагнитными. Последнее особенно интересно, так как показывает, что могут существовать главным образом гомеоплярные связи также и в случае акво-ионов.

магния и кобальта (III). Валентные связи здесь следует считать в основном электростатическими, так как магнитные свойства показывают, что неспаренные электроны в незаполненной оболочке [40]* центрального иона не вступают в комбинации с электронами лигандов. Однако автор здесь не рассматривает вопрос о различных критериях, позволяющих установить, является ли химическая связь электростатической или гомеоплярной, а принимает, что неэлектростатический элемент неизбежно является частью преобладающих сил валентности во всех случаях, когда комплексный ион представляет собой ион с определенными химическими связями.

Система комплексов кобальта (III) является хорошим примером того, что остаточный эффект по существу — небольшая величина не только в системах с менее прочными химическими связями, но также в системах с типичными гомеоплярными связями. Другими примерами такого рода являются система инертных роданидных комплексов хрома (III), исследованная Н. Бьеррумом, и системы галогенидных комплексов ртути (II), описанные в литературе. Другой вопрос, всегда ли справедлива точка зрения, высказанная в предыдущей главе, а именно, что остаточный эффект в системах комплексов является в основном малой величиной независимо от природы химической связи. На самом деле было бы весьма естественно, если бы в системах, где центральная группа и лиганды имеют общие электроны**, было найдено большее отклонение от чисто статистических условий, чем в системах в основном с электростатическими силами. В частности, по мнению автора, едва ли показалось бы странным, если бы такие системы (вследствие некоторого рода резонансного эффекта) могли иметь очень большие отрицательные остаточные эффекты. Но до сих пор ничего подобного ни для одной системы не было доказано***.

Можно вообще принять, что величина остаточного эффекта должна зависеть от степени изменения расстояния между центральным ионом и лигандом при присоединении новых лигандов.

* См. также [35].

** В немецкой литературе комплексы такого типа обычно называют «комплексами проникновения».

*** В системах очень прочных и инертных цианидных комплексов железа (II) и (III) невозможно получить неполимеризованные комплексные соли с меньшим чем пять числом групп циана на один атом железа. Весьма вероятно, что это обосновано, так как цианидные комплексы имеют очень большие отрицательные остаточные эффекты, или, другими словами, соединения с менее чем пятью группами циана, неустойчивы и превращаются в гидратированные ионы железа и ионы пента- и гексацианокомплексов. Однако это объяснение не всегда приемлемо, поскольку возможно также, что промежуточные комплексные ионы не существуют, так как они быстро преобразуются путем побочных процессов.

С этой точки зрения можно было бы считать теоретически возможным получить некоторые сведения относительно величины остаточного эффекта в отдельных системах путем объемно-химического или, еще лучше, рентгенографического исследования кристаллических аммиачных комплексов или гидроокисей. Однако исследования этого типа обычно не удаются, так как промежуточные гидраты аминов или аквоаммин-соединения только как редкое исключение существуют в твердом состоянии и, если вообще существуют, вероятно, имеют различную кристаллическую структуру. Положение особенно благоприятно в случае аммиачных соединений кобальта (III). Подобно соответствующим соединениям хрома (III), эти соединения отличаются тем, что, кроме того что они весьма устойчивы и инертны, большинство их промежуточных аминовых можно получить в твердом состоянии, причем еще сохраняется координационно построенный катион. Некоторые измерения Бирка * показывают, что изменение объема, вызванное заменой молекулы аммиака на молекулу воды, обычно представляет собой постоянную величину и не зависит от числа молекул аммиака в комплексе. Кроме того, из ряда рентгенографических измерений Хасселя и Сальвезена [42] очевидно, что аквопентаммин-, аквотетраммин- и лутео-соли одного и того же аниона (за исключением незначительного изменения постоянной решетки) дают рентгеновские диаграммы, которые нельзя различить **. Исследования Бирка, так же как и исследования Хасселя и Сальвезена, показывают, что введение молекул воды в лутео-комплекс, вероятно, не особенно изменяет расстояние ион металла — азот для остающихся молекул аммиака. Это хорошо согласуется с тем обстоятельством, что остаточный эффект является в основном малой величиной. В связи с этим можно лишь отметить, что раньше магнитные свойства и волюметрические измерения толковались ошибочно *** так, что молекулы аммиака в лутео-комплексе связаны значительно сильнее, чем в более бедных аммиаком комплексах кобальта (III). Этот вывод несовместим с представлениями (стр. 73) о зависимости между силой связи воды и кислотной силой отдельных акво-ионов и находится в прямом противоречии с тем положением, что все аммиачные, а также акво-соединения кобальта (III) являются диамагнитными в соответствии с последними исследованиями магнитных свойств [39].

* См. [41], табл. 4.

** Из-за введенных молекул воды можно было ожидать меньшую симметрию у акво-солей, чем у чистых лутео-солей. Если это не наблюдается, то причина (согласно Хасселю) заключается в том, что введенные молекулы воды распределяются в решетке чисто статистически.

*** См., например, [43].

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Arkel, de Boor, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931, S. 214.
2. Fajans, Z. Krist., **A 66**, 321 (1928).
3. Denham, Marris, Trans. Faraday Soc., **24**, 517 (1928).
4. Ostwald, J. prakt. Chem., [2] **33**, 352 (1886); *ibid.*, [2], **35**, 115 (1887).
5. Denham, Marris, Trans. Faraday Soc., **24**, 515 (1928).
6. Quentin M., J. chim. phys., **24**, 715 (1927).
7. Cupr, Z. anorg. Chem., **198**, 310 (1931).
8. Denham, J. Chem. Soc., **93**, 60 (1908); Z. anorg. Chem., **57**, 389 (1908); Kullgren, Z. physik. Chem., **85**, 466 (1913).
9. Lindstrand F., Über Eisenperchlorate, Dissertation, Lund, 1939, S. 68.
10. Whitman, Russel, Davis, J. Am. Chem. Soc., **47**, 70 (1925).
11. Job, Ann. chim., [10] **9**, 192 (1928).
12. Brezina, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 521 (1925).
13. Job P., Ann. chim., [10] **9**, 166 (1928).
14. Job P., Ann. chim., [10] **9**, 190 (1928).
15. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **49**, 765 (1927).
16. Van Beever, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **57**, 1259 (1938).
17. Abegg, Bodländer, Z. anorg. Chem., **20**, 453 (1899); *ibid.*, **39**, 330 (1904).
18. Euler, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 3405 (1903).
19. Bodländer, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 3933 (1903).
20. Ulich H., Z. Elektrochemie, **36**, 505 (1930).
21. Baborovský, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **42**, 229, 533 (1923).
22. Brintzinger, Ratanarat, Z. anorg. Chem., **222**, 113 (1935).
23. Schmitz-Dumont, Z. anorg. Chem., **226**, 33 (1935); *ibid.*, **227**, 347 (1936).
24. Latimer, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1234 (1926).
25. Webb, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2589 (1926).
26. Thomsen J., Thermochemische Untersuchungen, I, 1882, S. 430.
27. Berthelot, Delépine, C. R., **129**, 326 (1899).
28. Bouzat, Ann. chim. phys., [7] **29**, 312 (1903).
29. Van Arkel, de Boor, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931, S. 214.
30. Magnus A., Z. anorg. Chem., **124**, 289 (1922); Remy, Pellens, Ber. deutsch. Chem. Ges., **61**, 862 (1928); Remy, Laves, *ibid.*, **66**, 401, 571 (1933).
31. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., 1913, S. 52.
32. Hüttig, Straubel, Z. anorg. Chem., **114**, 24 (1920); *ibid.*, **142**, 133 (1925).
33. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1367 (1931).
34. Jensen K. A., Om de koordinativt firegyldige Metalleres Stereokemi, Doctoral Thesis, Copenhagen, 1937.

35. Mathieu J.-P., Bull. Soc. chim. de France, [5] 5, 725 (1938).
36. Urbain, Sénéchal, Introduction à la chimie des complexes, Paris, 1913, p. 34.
37. Bjerrum N., Z. physik. Chem., **59**, 336, 581 (1907).
38. Joos, Z. Physik, [5] 28, 54 (1937).
39. Asmussen, Communication at the 5th. Scand. Chemists' Meeting, Copenhagen, 1939.
40. Klemm W., Schüth, Z. anorg. Chem., **210**, 33 (1933).
41. Biltz W., Z. anorg. Chem., **164**, 249 (1927).
42. Hassel O., Salvesen, Z. physik. Chem., **128**, 345 (1927).
43. Biltz W., Z. anorg. Chem., **164**, 253 (1927).

VII. О СТРОЕНИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЕ АММИНОВ МЕТАЛЛОВ

Пренебрегая медленно идущими реакциями разложения, можно допустить, что инертные комплексы имеют одинаковое строение как в твердом, так и в растворенном состоянии *. Иначе обстоит дело с неинертными комплексами; они в большей или меньшей степени распадаются в растворе на компоненты, так что к ним нельзя непосредственно применить обширные сведения о твердых комплексных соединениях **, чтобы представить положение, например, в аммиачных или этилендиаминовых растворах соли металла.

Постановка исследования в настоящей работе полностью оправдывается не только по этой причине, но также потому, что данные о состоянии в растворе позволяют непосредственно судить о способности катионов образовывать аммины. Положение осложняется для твердых веществ, так как в этом случае следует учитывать, кроме значительной энергии решетки, влияние аниона. Ранее Бильтц *** уже обратил внимание на то, что этим ограничивается аналогия между устойчивостью твердых аммиачных соединений и гидроокисей и прочностью свободных аммин-ионов металлов в растворе, содержащем амины.

1. Состояние ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворах

Соли щелочных и щелочноземельных металлов образуют многочисленные аммиачные комплексы с очень различной устой-

* В этом более глубокая причина того, что строение аква-ионов известно с полной определенностью только для ионов тех металлов, которые входят в качестве компонента в более или менее инертные комплексы.

** Сведения о твердых аммиачных комплексах и гидроокисях за последнее время были значительно расширены многочисленными тензиметрическими и объемно-химическими исследованиями, выполненными Эфραίмом, Бильтцем, Хюттигом с сотрудниками. К этому нужно добавить, что самые последние данные рентгенографического анализа значительно расширили сведения о пространственном расположении лигандов вокруг центрального иона и дали общее подтверждение концепциям Вернера.

*** Обзор устойчивости амминов [1].

чивостью* в твердом состоянии. Аналогичное положение наблюдается и в случае гидратов солей щелочных и щелочноземельных металлов, только здесь разнообразие соединений обычно меньше. Рентгенографические исследования показывают, что соли магния с шестью молекулами воды, подобно соответствующим гексамминам, содержат катионы октаэдрической структуры**. Однако молекулы воды в гексагидратах галогенидных комплексов кальция, стронция и бария расположены вокруг центрального иона не октаэдрически, как можно было бы ожидать, если бы эти ионы содержали гексакво-ионы, а являются частями более сложной структуры решетки, в которой молекулы воды можно считать связанными с анионом так же, как с катионом [3].

Часто встречающиеся тригидраты литиевых солей также не содержат, согласно Весту [4], триакво-ионы, а имеют особую структуру, в которой каждый ион лития окружен шестью молекулами воды таким образом, что одна и та же молекула воды связана с одинаковой силой с двумя ионами лития. Поэтому молекулы воды в этих солях лития, как и в гидратах кальция, стронция и бария, просто расположены в кристаллической решетке и не образуют с ионом металла координационной связи в химическом смысле слова. Аммиачные комплексы солей лития рентгенографически еще не исследовали, но не исключено, что здесь, как и в гексаммиачных комплексах магния и кальция***, имеется настоящая структура комплекса****. Как и предполагали, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет тетраэдрически построенный тетракво-бериллий-ион [6].

Теплота образования гидратов может быть меньше, а иногда и больше теплоты образования соответствующих аммиачных комплексов. Это видно из табл. 11, в которой сравниваются теплоты образования ряда аммиачных комплексов и гидратов из галогенидов металлов и газообразных аммиака и воды. Величины рассчитаны соответственно на 1 моль аммиака или воды. Если нет специальных указаний, то теплота образования аммиачных комплексов взята из обзора Бильтца, а теплота образования гидратов рассчитана по калориметрическим измерениям Томсена [7]. Особенно важно (см. табл. 11), что, в то время как теплота образования гидратов (за исключением $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) довольно постоянна для различных солей, теплота образования аммиачных комплексов изменяется в значительно большей степени с зарядом и размером катиона. Что касается относительно высоких значений теплоты образования гидратов,

* См. обзор Бильтца [1].

** См., например, [2].

*** См. [5].

**** См. обзор Бильтца [1].

в заключение следует отметить, что аммиакаты имеют наибольшую теплоту образования повсюду, если ее привести к теплоте образования из жидких аммиака и воды путем вычитания теплоты парообразования (~ 5 ккал/моль аммиака и 10,6 ккал/моль воды при 20°). Качественно это согласуется с тем, что ионы щелочных и щелочноземельных металлов, несмотря на их малое поляризующее действие, тем не менее обладают несколько большим сродством к аммиаку, чем к воде (ср. стр. 76).

Таблица II

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКАТОВ И ГИДРАТОВ, РАССЧИТАННЫЕ НА 1 МОЛЬ
ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА ИЛИ ВОДЫ ДЛЯ РЯДА АММИАКАТОВ
И ГИДРАТОВ АНАЛОГИЧНОГО СТРОЕНИЯ

LiCl · 1NH ₃ 12,4	LiBr · 2NH ₃ 12,7	LiJ · 3NH ₃ 14,0	LiCl · 1H ₂ O 14,6	LiBr · 2H ₂ O 15,3	LiJ · 3H ₂ O 15,6 [8]
BeCl ₂ · 2NH ₃ 50,0	BeCl ₂ · 4NH ₃ 34,1	BeCl ₂ · 6NH ₃ 25,4 [9]	BeCl ₂ · 4H ₂ O 20,8 [9]		
	MgCl ₂ · 1NH ₃ 20,8	MgCl ₂ · 2NH ₃ 19,3	MgCl ₂ · 1H ₂ O 15,6	MgCl ₂ · 2H ₂ O 14,8 [10]	
CaCl ₂ · 2NH ₃ 15,8	CaBr ₂ · 6NH ₃ 13,8	CaJ ₂ · 2NH ₃ 19,2	CaJ ₂ · 8NH ₃ 14,0	CaBr ₂ · 6H ₂ O 14,9	CaJ ₂ · 8H ₂ O 13,8
	SrBr ₂ · 2NH ₃ 14,8	SrJ ₂ · 2NH ₃ 16,9	SrJ ₂ · 6NH ₃ 14,0	SrJ ₂ · 2H ₂ O 15,7	SrJ ₂ · 6H ₂ O 14,8 [11]
		BaBr ₂ · 2NH ₃ 11,2	BaJ ₂ · 6NH ₃ 11,9	BaCl ₂ · 2H ₂ O 14,1	BaBr ₂ · 2H ₂ O 15,2

В экспериментальной части этой работы показано, что в аммиачных растворах солей магния, кальция и лития при концентрациях аммиака выше 1 н. происходит значительное образование аминов. Однако в аналогичных растворах солей калия и бария оказалось невозможным доказать существование аминов в пределах, доступных для измерений (см. стр. 149). В системе комплексов магния образование аминов, по-видимому, прекращается после почти статистического присоединения шести молекул аммиака в высоко концентрированном водном растворе аммиака (см. рис. 8, стр. 152). Это важный критерий для утверждения того, что в растворе присутствует довольно хорошо определившийся ион гексамминмагния. Кроме того, рассматриваемый результат блестяще согласуется с тем, что соли магния, растворенные в жидком аммиаке, обычно кристаллизуются в виде гексамминов [12], или с тем, что из растворов или суспензий солей магния в спирте с пиридином, аммиаком и этилендиамином Слаку с сотрудниками [13] приготовили многочисленные безводные, а также и водные амины, в которых

магний в значительной мере обладает координационным числом 6. В аммиачных растворах солей кальция и лития невозможно окончательно установить состав координационно насыщенного комплекса; в случае иона кальция такой комплекс, по-видимому, содержит четыре-шесть и для иона лития две-три молекулы аммиака. Причиной того, что состояние комплексов точно не изучено, может быть отсутствие расчетных данных для высококонцентрированных растворов аммиака, но может быть также и то, что ионы указанных металлов совсем не имеют характеристического координационного числа, или, другими словами, не существует отчетливой разницы между молекулами аммиака, связанными в первой и второй сферах. То, что положение в случае ионов лития и кальция определено несколько менее ясно, чем в случае иона магния, несомненно связано с тем, что ион магния имеет наибольшую плотность заряда. Кроме того, это согласуется с тем, что твердые гидраты солей магния все же имеют такую структуру, как если бы они состояли из аква-ионов металла и анионов; для гидратов солей кальция и лития положение более сложное.

В случае ионов щелочных и щелочноземельных металлов отношение валентности ν ионов металлов к квадрату радиуса $r(\text{\AA})$ (т. е. величина, пропорциональная плотности заряда* или силам притяжения на поверхности иона) имеет следующие значения:

	Be ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Li ⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Na ⁺	Ba ⁺⁺	K ⁺
$\frac{\nu}{r^2}$	20,8	4,85	2,78	2,04	1,56	1,11	1,10	0,565

Если различные значения дипольного момента молекул аммиака и воды наряду с различием в их поляризуемости обуславливают образование аминов, то концентрация свободного аммиака при степени образования 0,5 должна уменьшаться с увеличением плотности заряда, т. е. в такой последовательности: кальций, литий, магний. Что это действительно так, очевидно из табл. 12, где приведена концентрация свободного аммиака для трех систем аммиачных комплексов. При этом принято, что ионы магния и кальция способны образовывать гексамминовые комплексы, а ион лития — триамминовый комплекс. Учитывая различие теплот образования твердых гидратов и аммиачных комплексов (см. табл. 11), можно получить последовательность, в которой литий стоит перед кальцием, что, вероятно, обусловлено различием в энергии решетки твердых

* Ср. [14].

солей *. В табл. 12, кроме концентрации аммиака при степени образования 0,5, приведено содержание аммиака в процентах от количества аммиака и воды как в растворе, так и в газообразной фазе **. Если бы структура и энергия решетки аналогичных твердых аммиачных комплексов и гидратов были одинаковы, то равновесные давления паров аммиака и воды над рассматриваемыми системами находились бы в том же отношении, как и упругости паров над равновесными растворами при степени образования 0,5. Конечно, такого совпадения пока не наблюдали ***, но тем не менее имеется некоторое указание на то, что упругость паров над растворами аналогичных аммиачных комплексов и гидратов при одинаковой температуре больше для аммиачных комплексов настолько, насколько следовало этого ожидать из данных табл. 12. Важно также, что для одного и того же аниона существует удовлетворительное соответствие между плотностью заряда отдельных катионов и теплотой образования их аммиачных комплексов и гидратов.

Таблица 12

СОСТАВ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ КОМПЛЕКСОВ
МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И ЛИТИЯ ПРИ СТЕПЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ 0,5

Система	Молярная концентра- ция свобод- ного аммиака	Количество аммиака, мол. %	
		раствор	газообраз- ная фаза
$Mg^{++} + 6NH_3$	3,50	6,47	73,8
$Ca^{++} + 6NH_3$	5,82	10,87	85,3
$Li^+ + 3NH_3$	4,48	8,32	79,8

Для иона бериллия плотность заряда и теплота образования твердых аммиакатов и гидратов особенно велики. Тем не менее никакого образования амминов в аммиачных растворах солей бериллия вообще нельзя обнаружить (см. стр. 179). Это объяс-

* Об энергии решетки аммиачных комплексов см. [15].

** Состав газообразной фазы вычислен по тензиметрическим измерениям Пермана [16].

*** Для сравнения упругости пара над растворами аналогичных аммиачных комплексов и гидратов, кроме обзора Бильтца, см. данные о гидратах в [17].

няется тем, что акво-ион бериллия (аналогично иону алюминия) является довольно сильной кислотой. Следовательно, в аммиачных растворах солей бериллия, даже в присутствии больших количеств аммонийной соли, всегда образуются гидроксо- и оксо-ионы бериллия в области, в которой предположительно образуются аммиакаты. В случае ионов бария и калия экстраполяцией плотности заряда находим, что концентрация аммиака, соответствующая степени образования 0,5, должна быть весьма значительной, но, по всей вероятности, находится еще в области, доступной для измерения. Тем не менее невозможно обнаружить образование аминов в случае ионов бария и калия*, что объясняется, вероятно, тем, что эти ионы при обычной температуре вследствие малых сил притяжения, существующих на их поверхности, или совершенно неспособны, или могут лишь слабо связать молекулы воды или аммиака. Иначе говоря, эти ионы при степени образования 0,5 вообще не связывают больших количеств аммиака. Это хорошо согласуется с малой гидратацией ионов калия и бария (на что обычно указывается в литературе) и не противоречит тому факту, что при низкой температуре известны твердые соли бария с высоким содержанием аммиака или что такие соли можно приготовить кристаллизацией из раствора в жидком аммиаке [18]**.

Выше было показано, что состав соединений ионов щелочных и щелочноземельных металлов в общем можно вполне объяснить при довольно очевидном допущении, что комплексообразование определяют прежде всего заряд и размер ионов. Совсем другое дело в случае ионов металлов группы железа и побочных подгрупп. Эти ионы не только имеют большую способность к образованию аминов, чем следовало бы ожидать, учитывая электрические силы на поверхности ионов, т. е. большую, чем это соответствует плотности заряда, но имеют в гораздо большей степени направленные химические связи. Если отказаться по этой причине от электростатической точки зрения, то будет более уместно говорить об определенной пространственной структуре данных комплексных соединений. Поэтому при дальнейшем обсуждении автор пытается также учитывать стереохимические факторы, связанные с образованием аминов.

* Принимая, что в аммиачных растворах соли меди (II) имеется равновесие пентаммин — тетрааммин (как ранее показано автором) и что в аммиачном растворе серебра доминирует диаминовый комплекс.

** См. также [19].

2. Некоторые соображения по поводу систем хелатных соединений, особенно этилендиаминовых комплексов металлов группы железа

В отличие от молекулы аммиака молекула этилендиамина **содержит два атома азота**, способных образовывать координационные связи. Атомы азота вместе с центральным атомом и двумя атомами углерода могут образовывать прочное пятичленное кольцо. Этим весьма легко объясняется, что 1) двухзарядные ионы металлов группы железа, несмотря на то что имеют координационное число 6, могут связать только три молекулы этилендиамина и 2) прочность исследованных систем этилендиаминовых комплексов значительно больше, чем прочность соответствующих систем аммиачных комплексов (см. табл. 9, стр. 77) *.

Триметилендиамин (tn), согласно исследованиям Пфейфера [20], Вернера [21] и Чугаева [22], также образует комплексные соединения, в которых оба атома азота координационно связаны с ионом металла. Эти соединения имеют шестичленное кольцо. Если судить по условиям их приготовления, можно заключить, что они менее устойчивы, чем соответствующие соединения этилендиамина **. Если же перейти затем к тетраметилен- и пентаметилендиаминам, соответствующим циклическим соединениям с семью или восемью атомами в кольце, то, согласно работам упомянутых исследователей, вообще невозможно приготовить амины металлов с этими аминами ***. То же наблюдается, если перейти к диаминам с еще большим числом углеродных атомов между группами азота. Пфейфер и Люббе [24]

* В случае если бы каждая из двух аминогрупп была связана с равной силой, следовало ожидать, что K_3 для систем этилендиаминовых комплексов была бы того же порядка, что и K_6 для соответствующих систем аммиачных комплексов. На самом деле K_3 значительно больше K_6 . Это только показывает, что «мостик» между двумя аминогруппами усиливает их связь с ионом металла.

** Особенно, по-видимому, трудно ввести в комплекс более двух молекул триметилендиамина. Например, соль никеля $\text{Ni}(\text{tn})\text{SO}_4$, полученная Чугаевым, очень легко отщепляет молекулу триметилендиамина. В случае трехзарядных ионов кобальта и хрома до сих пор невозможно было приготовить лутео-комплексы с тремя молекулами триметилендиамина, связанными с ионом металла. Однако известны соединения типа $[\text{Co}(\text{tn})_2\text{X}_2]\text{X}$ и $[\text{Co}(\text{en})_2\text{tn}]\text{X}_3$.

*** Теоретически можно приготовить соединения, в которых только одна аминогруппа молекулы диамина образует координационную связь, но приготовлению таких соединений мешает (вероятно) то, что способность к образованию аминов в целом уменьшается с увеличением молекулярного веса амина. Кроме того, имеет значение сила основания и т. д. (см. в связи с этим [23]).

проводили опыт с полиметилendiаминами с 10 или 18 атомами углерода, но в этом случае также невозможно было приготовить соответствующие амины металлов с 13 или 21 атомами в кольце*. Поэтому кажется очевидным, что для диаминов с более чем тремя атомами углерода между атомами азота имеются стерические затруднения, препятствующие образованию связи обеих аминогрупп с ионом металла, хотя соединения с пятичленными кольцами (как и органические соединения) обычно более прочны, чем соответствующие соединения без кольца. В связи с этим можно отметить, что известно несколько случаев, когда этилендиамин занимает только одно координационное место. В качестве примера можно упомянуть, что Дру [26] обработкой соли этилендиаминплатины (II) соляной кислотой приготовил соединения типа $[\text{PtCl}_2(\text{enH})_2]\text{Cl}_2$, где молекула этилендиамина связана с платиной только через одну аминогруппу, в то время как другая аминогруппа связана с ионом водорода. Возможно, что этилендиаминовый комплекс серебра представляет собой другой пример. Так, ион серебра, как показано Жобом [27]**, связывает не одну, а две молекулы этилендиамина; сила связи составляет величину того же порядка, что и сила, с которой ион серебра связывает аммиак и одноосновные амины. Так как ион серебра имеет характеристическое координационное число 2, это, по-видимому, указывает на то, что в молекуле этилендиамина только одна аминогруппа образует координационную связь с ионом серебра. Кроме того, доказательством является то, что в случае ионов металлов с характеристическим координационным числом 2 обычно наблюдается линейная конфигурация***. Ионы металлов с этой структурой, или, другими словами, с валентным углом 180° , оказываются по известным причинам не очень подходящими для образования комплексов с хелатными группами. Однако нельзя полностью игнорировать возможность того, что ион серебра способен связывать хелатные группы в соответствии с максимальным координационным числом 4. Хейн и Реглер [31] получили двухкомплексное соединение серебра с 8-оксихинолином и сообщили, что разделили этот комплекс на оптические

* Найдено, что комплексные соединения с большим числом атомов в кольце существуют только тогда, когда они являются составными частями более сложного циклического соединения (см. [25]).

** Величину константы устойчивости см. в табл. 9, стр. 77. Бриттон в последней работе [28] предполагает, что ион серебра связывает только одну молекулу этилендиамина, но это неверно.

*** Рентгенографическим анализом Кори и Уайкоф [29] доказали наличие линейной конфигурации в случае диамминового комплекса серебра, а Мак-Гиллери и Бейвут [30] доказали это для случая диамминового комплекса ртути (II).

антиподы. Если это верно *, то весьма вероятно, что диэтилендиаминовый комплекс серебра также имеет тетраэдрическую конфигурацию.

В дальнейшем автор ограничивается рассмотрением металлов группы железа. Судя по составу и свойствам твердых соединений, все ионы металлов этой группы имеют максимальное координационное число 6 **. В соответствии с настоящим исследованием характеристическое координационное число также равно 6 по отношению к аммиаку и этилендиамину. Но из этого не следует, что то же самое верно по отношению, например, к триметилендиамину, так как могут иметь значение стерические, а также химические свойства, обусловленные валентностью (ср. примечание, стр. 94). В связи с этим можно просто сослаться на то, что Лифшиц [34] недавно обнаружил, что соединения никеля с фенилзамещенными этилендиаминами во многих случаях диамагнитны (и желтые), в то время как амины никеля обычно парамагнитны (и синие) ***. Это, по-видимому, указывает на то, что никель в данных соединениях имеет характеристическое координационное число 4 с четырьмя гомеоплярными связями, находящимися в одной плоскости в соответствии с теорией Полинга (см. стр. 102). Кроме того, характерно, что ион никеля в указанных фенилзамещенных амминах лишь с трудом связывает более чем две молекулы диамина, в то время как, наоборот, тетрамин в твердых соединениях никеля с этилендиамином (и также в соединениях с пропилендиамином) совсем неустойчив по сравнению с гексаммином ****.

Для систем этилендиаминовых комплексов целесообразно предположить, что:

1) шесть лигандов (молекулы воды или аминогруппы) расположены в вершинах октаэдра вокруг центрального атома *****;

2) молекулы этилендиамина при всех условиях занимают два соседних координационных места;

3) диакводиэтилендиаминовый комплекс существует как в *цис*-, так и в *транс*-формах. В соответствии с условием вто-

* Расщепление на оптические антиподы требует определенной инертности, а этого в случае комплексов серебра обычно не наблюдается.

** Известны аммиакаты и гидраты с более чем шестью лигандами (см., например, [32]), но они довольно неустойчивы, и избыточные молекулы, несомненно, связаны в решетке менее прочно. Это показано рентгенографическим анализом в случае $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [33].

*** Однако существуют другие диамагнитные комплексы никеля (ср. желтый цианидный комплекс никеля и соединения с тиосемикарбазидом и триэтилфосфином, приготовленные К. Енсенем [35]).

**** См., например, [36]. Ср. также со стр. 100 настоящей работы.

***** Октаэдрическая конфигурация доказана рентгенографическим анализом для ряда гексаммиакатов, см., например, [37], а также [5]. Относительно структуры гексагидратов см. особенно [2].

рым только *цис*-форма способна присоединять третью молекулу этилендиамина.

Эти предположения уже использовали при вычислении статистического эффекта (стр. 43). Значения остаточного эффекта, указанные в табл. 4 (стр. 57) для систем этилендиаминовых комплексов, также рассчитывали на этой основе. Из этих данных видно, что остаточный эффект остается положительным и непрерывно увеличивается от иона марганца к иону никеля, т. е. возрастает с увеличением способности к комплексообразованию. При более тщательном рассмотрении данных табл. 4 можно заметить, что остаточный эффект, вычисленный из отношения двух последних констант устойчивости $R_{2,3}$ для систем этилендиаминовых комплексов марганца (II), кобальта (II) и никеля, несколько больше, чем $R_{1,2}$ (несомненно больше, чем может быть обусловлено экспериментальной ошибкой). Наоборот, остаточный эффект несколько меньше для системы комплексов железа (II). Разумно предположить, что это различие в значительной степени обусловлено тем, что две первые молекулы этилендиамина имеют большую (или меньшую) тенденцию занимать четыре места в одной плоскости, чем это соответствует статистической вероятности, тем самым препятствуя (или облегчая) присоединению третьей молекулы этилендиамина. Отсюда становится понятным, почему наблюдается такое различие. Интересно также, что это объяснение не противоречит тому, что шесть координационных мест совершенно равноценны.

Приведенное качественное объяснение можно заменить количественным следующим образом. Через β_1 обозначим множитель, на который первая молекула этилендиамина уменьшает способность центрального атома присоединить вторую молекулу этилендиамина в той же плоскости (плоскостное положение), через β_2 — соответствующий множитель для присоединения ее под углом по отношению к первой (угловое положение). Кроме того, предположим, что множитель, показывающий, насколько две молекулы этилендиамина, расположенные под углом, мешают присоединению третьей молекулы этилендиамина, равен произведению эффектов отдельных лигандов, или, в этом частном случае, β_2^2 . Вводя вспомогательные константы равновесия, аналогичные до известной степени константам в предыдущих расчетах этого типа (стр. 49), и подставляя вместо β_1 $r = \beta_1/\beta_2$, получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{24}{5} \cdot \frac{5r}{4r+1} \cdot \beta_2, \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{75}{8} \cdot \frac{(4r+1)^2}{25r^2} \cdot \beta_2. \quad (I)$$

Из этих формул непосредственно следует, что отношение ступенчатых констант можно рассматривать как произведение

статистического фактора (24/5 и 75/8 соответственно) множителя β_2 и фактора асимметрии, который зависит только от отношения двух β -множителей. Можно видеть, что фактор асимметрии совсем исчезает при $r = 1$ и что формулы (1) при $r = \infty$ (соответствующем полному отсутствию *транс*-диакводиэтилендиамин-комплекса) принимают вид

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2}{k_3} = 6\beta_2$$

в соответствии с предыдущими статистическими представлениями (стр. 42). При помощи формул (1) можно рассчитать константу равновесия между *цис*- и *транс*-формами:

$$k_{\text{транс/цис}} = \frac{[\text{транс-диакво}]}{[\text{цис-диакво}]} = \frac{1}{4r} = \frac{\beta_2}{4\beta_1},$$

а также оба множителя Оствальда β_1 и β_2 для любой системы рассматриваемого типа. В табл. 13 приведены результаты такого расчета для исследованных систем этилендиаминовых комплексов двухзарядных ионов металлов группы железа. Однако вычисленные значения по самой природе вопроса следует считать только ориентировочными.

Таблица 13

ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МНОЖИТЕЛЕЙ ОСТВАЛЬДА И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ *ЦИС*- И *ТРАНС*-ФОРМАМИ В ИССЛЕДОВАННЫХ СИСТЕМАХ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

	$R_{1,2}$	$R_{2,3}$	$r = \beta_1/\beta_2$	β_1	β_2	$k_{\text{транс/цис}}$
$\text{Mn}^{++} + 3\text{en}$	-0,01	0,21	0,523	0,60	1,15	0,48
$\text{Fe}^{++} + 3\text{en}$	0,35	0,29	1,29	2,76	2,14	0,19
$\text{Co}^{++} + 3\text{en}$	0,37	0,76	0,364	1,15	3,16	0,69
$\text{Ni}^{++} + 3\text{en}$	0,58	0,88	0,435	2,08	4,78	0,58

В рассматриваемых системах этилендиаминовых комплексов хрома (III), где можно, вследствие инертности отдельных комплексами. Поэтому трудно представить метод, используя который можно было бы проверить рассчитанные константы равновесия между *цис*- и *транс*-формами. Положение несколько отличается для аналогичных систем комплексов кобальта (III) и хрома (III), где можно, вследствие инертности отдельных комплексов, приготовить различные изомеры в чистом виде. Теоретически здесь можно рассчитать все константы равновесия (включая константу равновесия между *цис*- и *транс*-формами),

сначала установив полное равновесие, используя катализатор или увеличив температуру, и затем анализируя фиксированные равновесные растворы. В литературе приведены данные ряда измерений скорости реакций, показывающих, что различные *цис*- и *транс*-изомеры [которые во многих случаях выделены, в частности для комплексов кобальта (III)] медленно переходят один в другой и в другие комплексы*; пока ни одна система этого типа полностью не изучена. Автор считает, что замещенные обменными реакциями амиакаты кобальта (III) обычно перестраиваются самыми различными путями**, как будто только малые различия энергии (обусловленные взаимным расположением лигандов) определяют ту или иную конфигурацию. Однако это единственный вывод, который можно сделать несколько более количественным способом для двухзарядных ионов металлов группы железа, используя данные табл. 13.

3. Устойчивость твердых амиакатов, особенно аминов меди (II), цинка и кадмия

Ионы меди (II), цинка, а также кадмия образуют в водном растворе устойчивые тетрамин-ионы в соответствии с характеристическим координационным числом 4, однако они весьма различаются по способности связывать более чем четыре молекулы амиака. Найдено, что при больших концентрациях амиака ион кадмия связывает шесть, ион меди (II) — пять молекул амиака, тогда как не удалось обнаружить, что ион цинка связывает более чем четыре молекулы амиака (см. стр. 162). Едва ли это означает, что ион меди (II) и ион цинка не способны связать шесть молекул амиака. Это обуславливается просто различием в поведении ионов металлов по отношению к амиаку, и, вероятно, ионы всех трех металлов при достаточно благоприятных условиях (см. дальнейшие подробности на стр. 108 и сл.) могут связывать шесть молекул амиака. Эта гипотеза подтверждается работой Вернера и Спрука [40], которые определением точек замерзания показали, что триэтилендиаминные соли меди (II), цинка и кадмия в водном растворе фактически содержат в большей или меньшей степени рассматриваемые амины. Кроме того, добавлением газообразного или жидкого амиака к безводным солям металлов можно получить соли гексаммина не только кадмия, но также цинка и меди (II). Другим фактом в пользу координационного числа 6, является по-видимому, то, что соли пентамина, выделенные из водных амиачных растворов, обычно содержат одну (или пол-

* См., например, [38].

** См. [39].

торы) молекулы воды (например, $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), что соли тетрамина аналогично содержат две молекулы воды* и что иногда известны даже целые переходные ряды соединений ионов металлов [42] с координационным числом 6. Но не всегда все так просто. Многочисленные гексаммиакаты, особенно в соединениях с большими анионами, способны при низкой температуре связывать дополнительный аммиак и образовывать, например, октаммиакаты [43]. Но случается также, особенно для солей меди (II) с двухосновными или хелатными кислотными группами (сульфат, оксалат и т. д.), что пентамин оказывается комплексом, наиболее богатым аммиаком [44]. Однако рассматриваемым ионам это не мешает в свободном состоянии иметь координационное число 6, это просто выражает то, что отдельные ионы в кристаллической решетке подвергаются в значительной степени влиянию окружения**.

Устойчивость твердых аммиакатов исследовали Эфрам с сотрудниками***, Бильтц с сотрудниками****, а также Кларк [48], Балц и Цинзер [49] и Спаку с сотрудниками [50]. Не вдаваясь в подробности этих исследований, следует только отметить, что устойчивость соединений, наиболее богатых аммиаком, прежде всего зависит от величины катиона, аниона и нейтральной молекулы и, в целом, от факторов, определяющих конкурирующие силы сродства между катионом и нейтральной молекулой, а также силы между катионом и анионом. Для большинства двухзарядных ионов тяжелых металлов, образующих аммины, известны гексаммиакаты и во многих случаях при низких давлениях аммиака образуются тетрааммиакаты. В большинстве случаев, несомненно, образуются диамминовые соединения, если тетраминная ступень неустойчива, что наиболее часто случается, когда анион мал и обладает большой склонностью к комплексообразованию. Следует принять, что диамминовые соединения сохраняют координационное число 4, причем ионы кислотного остатка занимают место, освобожденное выделившейся молекулой аммиака. Итак, тетраминные соединения двухзарядных ионов металлов группы железа обычно неустойчивы (если они вообще образуются), или можно сказать, что гексаммиакаты, потеряв четыре молекулы аммиака, переходят непосредственно в соответствующие диамминовые соединения. В отличие от этого тетрамины

* Кроме отдельных томов «Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie», см. [41].

** Ср. [45].

*** Кроме уже цитированных работ, см. [46].

**** Кроме обзора Бильтца [1], см. [47].

занимают довольно существенное место в случае ионов меди (II), цинка и кадмия*, что доказывается также препаративными исследованиями, показавшими, что водные тетраамминовые и пентаамминовые соли меди (II) легко отщепляют воду, аммиак или и то и другое, пока не образуется тетраамминовое соединение. Что является причиной этого различия? По мнению автора, кажется довольно очевидным, что это различие связано с состоянием равновесия в водном растворе аммиака, где двухзарядные ионы металлов группы железа по отношению к аммиаку и этилендиамину имеют характеристическое координационное число 6, тогда как ионы меди (II), цинка и кадмия прежде всего образуют устойчивые тетрааммины в соответствии с характеристическим координационным числом 4. Сравнение солей меди (II), цинка и кадмия (лучше солей с сильным электроотрицательным и слабо комплексообразующим анионом) показывает еще раз, что именно системы соединений кадмия имеют наименее устойчивые тетрааммиакаты. Это находится в хорошем соответствии с тем фактом, что тетраамминкадмий-ион в растворе также проявляет довольно большую способность образовывать гексамин. Поэтому можно считать, что в целом имеется значительная аналогия между характеристическими координационными числами комплексов в водном растворе и устойчивостью твердых соединений аминов.

В случае ионов металлов с характеристическим координационным числом 2 аналогия между составом и устойчивостью твердых аминов и состоянием соединений в водном растворе установить труднее, чем для типичных ионов металлов с характеристическим координационным числом 4. Но это, вероятно, связано с тем, что два лиганда способны только в очень ограниченной степени экранировать ион металла от кислотного остатка в кристаллической решетке**. Бильтц [53] считает это по крайней мере объяснением того, что соли одновалентных ионов меди, серебра и золота могут связывать более двух молекул аммиака и иногда (например, в случае галогенидов) в такой мере, что диаминовое соединение становится совсем неустойчивым, переходя в триаммин. Весьма вероятно также, что в данных триамминах третья молекула аммиака располагается в решетке особым образом, но нельзя отрицать того, что на самом деле существуют соединения, в которых наряду

* Наиболее важное исключение встречается в случае бромида и йодида кадмия, где не существует никаких промежуточных соединений между гексаммином и диаммином, а также в случае галогенидов меди (II), где устойчивыми промежуточными соединениями являются вместе тетрааммина аммиакаты с $3\frac{1}{2}$ молекулы аммиака на атом меди.

** См. обзор Бильтца [51] и [52].

с тремя молекулами аммиака прямо с ионом металла связан ион кислотного остатка. Рентгенографический анализ, вероятно, даст лучшие сведения об этой стороне вопроса. Поэтому следует рассмотреть несколько подробнее полученные этим методом данные о положении лигандов в твердых комплексных соединениях.

4. Рентгенографические данные относительно положения лигандов

Согласно Вернеру, октаэдрическое расположение шести лигандов вокруг центрального иона следует ожидать для соединений гексамминов и гексакво-соединений меди (II), цинка и кадмия, а также для всех соединений с максимальным координационным числом 6. Но справедливо ли это в случае, если данные ионы имеют характеристическое координационное число 4? Можно только сказать, что имеющиеся данные (например, для ряда гексамминовых соединений* и гексакво-соединений** цинка и кадмия) указывают, что это действительно так. Следует особо отметить, что в единственном случае при особо полном исследовании $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [54] путем определения точного положения молекул воды было прямо показано, что конфигурация является октаэдрической.

Соединения с четырьмя лигандами могут иметь плоскую, а также тетраэдрическую конфигурацию. Вернер был склонен большей частью считать, что плоская структура является преобладающей. Исследования Рейлена [55] в середине двадцатых годов на время изменили картину в пользу тетраэдрической конфигурации. Согласно самым последним теориям Полинга [56], Малликена [57] и Ван-Флека [58], возможность плоской конфигурации имется во всех случаях, где комплексные соединения образованы ионами металлов с восемью *d*-электронами. В соответствии с этим плоская конфигурация квадрата найдена в случае иона золота (III) (в тетрабromo-комплексе [59]), ионов платины (II) и палладия (II)***, а также для иона никеля в его диамагнитных соединениях (например, в тетрациано-комплексе [64]). С теоретической точки зрения имеется также возможность плоской конфигурации в случае ионов металлов

* См. [5].

** См. [2].

*** То, что соединения платины (II) и палладия (II) имеют плоскую структуру, предполагал уже Вернер [60]. Впервые это было доказано рентгенографическим анализом, проведенным Диккинсоном [61], позднее Коксом [62], и, наконец, плоская конфигурация была подтверждена измерениями диполей К. Энсеном [63].

с девятью d -электронами, если только неспаренный электрон возбужден и находится на более высоком энергетическом уровне. Таким образом можно объяснить то, что ион серебра [65] и ион меди (II) (например, в $[\text{CuCl}_2\text{py}_2]$ [66] и $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [67]), по-видимому, имеют плоскую конфигурацию в своих соединениях с координационным числом 4*.

По Полингу, теоретически плоская конфигурация невозможна в случае ионов металлов с десятью d -электронами и заполненной 18-электронной оболочкой, т. е. в случае однозарядных ионов металлов группы серебра и двухзарядных ионов металлов группы цинка; согласно теории, следует ожидать четыре тетраэдрические или шесть октаэдрических связей. Из рассматриваемых ионов ионы цинка и кадмия имеют характеристическое координационное число 4, и именно поэтому единственное, что следовало ожидать от рентгенографического анализа, это подтверждение того, что эти ионы имеют тетраэдрическую структуру как в тетраминных комплексах [72], так и в тетратиано-комплексах [73]. Однако заслуживает внимания то обстоятельство, что ионы меди (I) и ртути (II) с характеристическими координационными числами 2, по-видимому, также обладают обычной тетраэдрической структурой, по крайней мере в соединениях $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ [65] и $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ ** . По-видимому, из этого следует, как и в случае октаэдрически построенных соединений ионов цинка и кадмия, что превышение характеристического координационного числа не обязательно ведет к нарушению симметрии комплекса в том смысле, что не все лиганды оказываются одинаково связанными с центральным атомом. Однако нужно учесть, что: 1) резонанс между двумя структурами может быть таким, что в результате получится высшая симметрия, и 2) слабое различие в положении лигандов только с трудом определяется методом кристаллографического анализа.

Хотя кристаллическая структура комплексных соединений с лигандами только одного типа не всегда позволяет определить характеристическое координационное число, имеется

* Имеются также некоторые химические доказательства плоской структуры соединений меди (II), см., например, [68]. Некоторые авторы [69] утверждали, что им удалось разделить комплексы меди (II) на оптические антиподы, но позднее было показано, что это неверно (см. [66, 70]). Кроме того, *цис*- и *транс*-изомеры должны быть найдены, если ион меди (II) имеет четыре валентности в одной плоскости. Это наблюдается редко, вследствие того, что комплексы не являются инертными (ср. [71]).

** Однако $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, недавно исследованный Гиллеври, Вильде и Бейвудом [74], имеет более сложную структуру, в которой два иона хлора связаны с ионом ртути (II) прочнее, чем остальные.

большая возможность получения таких сведений путем изучения комплексов с двумя различными типами лигандов, связанных с ионом металла. В связи с этим интересно сравнить кристаллические структуры $Zn(NH_3)_2Cl_2$, $Cd(NH_3)_2Cl_2$ и $Hg(NH_3)_2Cl_2$, недавно определенные Мак-Гиллеви и Бейвотом [75]. Согласно работам этих исследователей соединение цинка обладает типичной тетраэдрической конфигурацией, тогда как соединение кадмия (в соответствии с большей способностью образовывать октаэдрическую структуру) имеет особую структуру с двумя молекулами аммиака в противоположных положениях и четырьмя ионами хлора на несколько большем расстоянии от иона металла. Наконец, в случае соединений ртути (II) кристаллическая решетка построена целиком из линейных ионов диаминртути (II) и ионов хлора, что можно выразить формулой $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$. Аналогичная структура найдена в случае $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ [29] и, по-видимому, довольно очевидна связь между данными структурами и тем, что ионы ртути (II) и серебра имеют характеристическое координационное число 2. Также интересно рассмотреть комплексные соединения смешанного типа с $4 + 2$ лигандами, в которых ионы металла имеют характеристическое координационное число 4. Так, очень показательным является то, что ни соединение золота (III) $K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$, исследованное Коксом и Уэбстером [59], ни соединение меди (II) $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, изученное Хендриксом и Диккинсоном*, не содержат октаэдрически построенный катион, но в соответствии с тем, что известно о всех тетрасоединениях рассматриваемых ионов металлов, четыре лиганда образуют плоскую конфигурацию. В соединении золота (III), как можно было ожидать, именно две молекулы воды являются лишь «непрочно связанной кристаллизационной водой». В соединении меди (II) имеется два довольно свободных иона хлора, которые в кристаллической решетке соединения не связаны непосредственно с ионом металла. Однако это не имеет значения, и структуру соединений можно выразить формулами: $K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$ и $[CuCl_2(H_2O)_2] \times \times 2KCl$. Данная двойная соль меди (II), подобно ряду аналогичных смешанных солей хлорида меди (II) и щелочных металлов, имеет синий или зелено-синий цвет, но известен, кроме того, ряд водных двойных солей (например, литиевая соль $LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$ **), которые имеют цвет граната, коричневый или желтый. В этих солях, вероятно, более чем два иона хлора

* См. [67].

** См. [76].

связаны непосредственно с ионом меди (II), и особенно в случае желтой цезиевой соли Cs_2CuCl_4 весьма правдоподобно принять, что имеется плоский тетрахлоро-комплекс*.

В случае $\text{BaCdCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Брассер и Рассенфоссе [78] пытались утверждать, что четыре иона хлора лежат в одной плоскости, но, согласно Кводлингу и Меллору [79], это невозможно. Как указывал К. Енсен [80], тем не менее вероятно, что данная комплексная соль содержит октаэдрически построенный катион согласно формуле $\text{Ba}[\text{CdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В пользу этого предположения говорит то, что ион кадмия, как уже отмечалось ранее в нескольких предыдущих случаях, по сравнению с ионами меди и цинка обладает большей способностью давать устойчивые соединения с координационным числом 6. Тем не менее возможно, конечно, что способность иона кадмия образовывать отвечающие тетраэдрической конфигурации связи до некоторой степени противодействует чисто октаэдрической структуре в случае иона тетрахлородиаквакадмия. В действительности только для случая ионов металлов, которые имеют единственное координационное число 6, автор считает возможным предполагать наличие октаэдрической структуры во всех комплексных соединениях независимо от того, одинаково или различно связаны шесть лигандов. Здесь, конечно, приходится пренебрегать деформацией октаэдра, вызванной самими лигандами.

В комплексных соединениях, в которых ион металла, согласно формуле, имеет координационное число 5 с пятью лигандами одного типа, рентгенографический анализ показывает (как уже было предсказано Вернером), что с ионом металла связаны только четыре лиганда. Важными примерами этого являются $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [81] и Cs_3CoCl_5 [82]. Как и следовало ожидать, первое соединение имеет четыре молекулы воды, расположенные в одной плоскости, а соединение кобальта (II) — четыре тетраэдрически связанных иона хлора. Подводя итог, можно сказать, что *эти примеры являются компромиссом условий симметрии и способности иона металла принимать определенные структуры, от которых зависит стереохимический состав твердых комплексных соединений*. В следующем разделе будет рассмотрено состояние водных растворов. В растворах имеются свободные комплексные ионы, и по этой причине более вероятно предположить наличие «аномальных» комплексных ионов, например с пятью лигандами одного типа, связанными непосредственно с ионом металла.

* См. [77].

5. Заключительные теоретические соображения относительно состояния в водном растворе

Как указывалось ранее (см. стр. 93), возможно, что большие ионы, имеющие электронную оболочку инертного газа с низкой плотностью заряда, как, например, ионы калия или бария, в водном растворе, по-видимому, гидратированы весьма неполно. В противоположность этому ионы лития и кальция, вероятно, способны образовать первую сферу из молекул воды, но эти молекулы воды едва ли связаны направленными силами связи до такой степени, чтобы образовались акво-ионы с химической связью. Однако это, по-видимому, происходит в случае ионов металлов побочных групп и, вероятно, также ионов, имеющих электронную оболочку инертного газа, с наибольшей плотностью заряда. Пока нет точного доказательства этого, но ранее (стр. 80) было отмечено, что ион металла, который образует определенные комплексные ионы с комплексообразующими лигандами, например, с аммиаком, также, вероятно, должен образовывать акво-ионы с химической связью. Случай будет совсем простым, если ион металла имеет постоянное координационное число, например ионы кобальта (III) и хрома (III). Более трудная задача возникает в случае иона металла с более чем одним координационным числом. Тогда следует рассмотреть два вопроса, пренебрегая, конечно, любым стерическим препятствием со стороны лиганда: 1) ведет ли себя ион металла в отношении координационной валентности по-разному относительно различных лигандов? 2) является ли способность проявления двух координационных чисел свойством иона металла, обнаруживающимся в присутствии всех лигандов независимо от силы и типа связи? В качестве первого примера можно упомянуть ионы кобальта (II) и никеля, которые проявляют исключительно координационное число 6 в соединениях с водой, аммиаком и этилендиамином, но в других случаях (см. стр. 66 и 96), по-видимому, проявляют характеристическое координационное число 4. В качестве второго примера следует указать ионы меди (II), цинка и кадмия, которые, по-видимому, всегда имеют характеристическое координационное число 4, и ионы меди (I), серебра и ртути (II), которые всегда, очевидно, имеют характеристическое координационное число 2. В случае ионов кобальта (II) и никеля, а также ионов железа (II) и марганца (II) (ср. стр. 96) кажется вполне естественным принять, что эти ионы в водном растворе образуют октаэдрически построенные гексаакво-ионы. Но что можно сказать о другом классе ионов металлов, особенно интересных

в этой связи? Можно предположить, что акво-ионы (тем более, когда температура уменьшается) построены в соответствии с максимальным координационным числом, но что собственно комплексный ион (если пренебречь, конечно, всеми молекулами воды, связанными во второй оболочке) в других случаях имеет число молекул воды, соответствующее характеристическому координационному числу или, возможно, промежуточному числу между двумя координационными числами. Автор считает невероятным, чтобы в растворе присутствовали акво-ионы с меньшим содержанием воды, чем это соответствует характеристическому координационному числу* при условии, конечно, что не образуются другие комплексы**. Из отдельных координационных чисел и рентгенографического определения положения лигандов в твердых комплексных соединениях следует:

1. Ион меди (II) существует в виде плоского тетракво-иона, который, по-видимому, находится в равновесии с октаэдрическим гексакво-ионом через более или менее устойчивые промежуточные формы.

2. Аналогично ионы цинка и кадмия присутствуют в растворе в виде тетраэдрических тетракво-ионов в равновесии с октаэдрическими гексакво-ионами.

3. Наконец, ионы меди (I), серебра и ртути (II) существуют в виде диакво-ионов линейной формы, превращающихся в большей или меньшей степени в координационно насыщенные тетракво- или гексакво-ионы***.

Если ранее предполагали, что гидратированные ионы металлов всегда построены в соответствии с максимальным координационным числом, но могут также существовать и в других формах, особенно в конфигурациях, отвечающих характеристическому координационному числу, то это делали только потому, что проведенные исследования аминов, по-видимому, доказывают, что нельзя быть уверенным в том, что все амины координационно насыщены, даже в жидком аммиаке (см. стр. 65). Кроме того, образование акво- и аммин-ионов со структурами,

* В качестве доказательства существования негидратированных ионов металла Шмидт и Келлер [83] указали на то, что даже малейшая электродвижущая сила способна в некоторой степени выделить металлы, подобные меди и серебру, из чистых растворов солей этих металлов. Но, по мнению автора, этот аргумент не выдерживает серьезной критики.

** Так, ион никеля в концентрированных растворах серной кислоты дает желтое окрашивание, а ион меди (II) — зеленое, но едва ли потому, что здесь имеются полностью несольватированные ионы металла, а скорее благодаря присутствию соответствующих комплексов серной кислоты. (ср. [84]).

*** Относительно наличия иона гексаквортути (II) в $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ см. [2].

соответствующими характеристическому координационному числу, очень вероятно вследствие симметрии, но это не абсолютно обязательно для объяснения «скачков» кривой образования. Как отмечалось ранее, эти «скачки» можно объяснить только тем, что вероятность присоединения лигандов не одинакова для всех координационных положений.

а. Комплексы меди (II)

Насколько известно, при реакции комплексообразования между аква-ионами меди (II) и аммиаком при обычных концентрациях аммиака преобладает тетрааммин. Тетрааммин-ион до некоторой степени гидратирован, и предполагают, что существуют тетрааммин-ионы с одной или двумя непрочно связанными молекулами воды*. Предполагают также, что безводный тетрааммин-ион является плоским. Но какова конфигурация гидратированной формы, например диаквотетрааммин-иона? Можно только сказать, что способность иона меди (II) образовывать соединения с плоской квадратной структурой приводит, по крайней мере с чисто статистической точки зрения, к тому, что четыре молекулы аммиака образуют координационную связь с ионом меди (II) в одной плоскости. В случае амминов с тремя молекулами аммиака естественно, кроме того, предположить, что молекула воды, которая расположена вместе с молекулами аммиака в углах плоского квадрата, связана более прочно и более важна с точки зрения структуры, чем другие возможные молекулы воды [ср. структуру синевато-зеленых и коричневых водных галогенидных комплексов меди (II) со щелочными металлами, стр. 104].

Ранее были вычислены статистические эффекты для системы с шестью координационными местами (стр. 45) при условии, что вероятность присоединения в четыре положения больше, чем в два остальных. Как можно видеть, этот случай не вполне соответствует сделанным здесь предположениям: 1) что различие в шести положениях в комплексном ионе впервые возникает в присутствии двух различных типов лигандов и 2) что центральный ион образует соединения с различными структурами. Тем не менее расчеты справедливы, так как они дают некоторые данные о том, насколько больше должен быть полный эффект $T_{4,5}$, чтобы позволить статистически считать четыре первых положения равноценными. В системе аммиакатов меди (II) относительно высокий полный эффект $T_{4,5} = 2,76$, а также единообразное изменение спектров поглощения от аква-иона

* Кроме [II, стр. 16; III, стр. 54], см. [85].

меди (II) к иону тетраамминмеди (II) * показывают, что четыре первых координационных положения следует считать равноценными. Идя от тетрааммин- к пентаммин-комплексу, можно заметить отчетливое изменение светопоглощения, ясно показывающее, что пентаминовый комплекс существенно отличается от ряда комплексов, соответствующих присоединению лигандов в первые четыре координационные положения. Если после полного образования пентаммин-комплекса увеличивать концентрацию аммиака вплоть до жидкого аммиака, то в светопоглощении произойдет лишь слабое изменение, которое, однако, нельзя с определенностью приписать образованию гексаммин-комплекса **. Несмотря на это, можно вычислить минимальное значение полного эффекта $T_{5,6}$. Используя ранее записанные спектры поглощения, автор вычислил $T_{5,6}$, который должен быть больше, и, вероятно, много больше, чем $\sim 2,3$. Для системы с четырьмя прочно и двумя менее прочно связанными лигандами статистический эффект $S_{5,6}$ был бы равен приблизительно 0,60 (см. табл. 2, стр. 45), если бы только можно было считать два последних упомянутых координационных положения равноценными. Ввиду значительно большего полного эффекта, по-видимому, естественно предположить, что два последних лиганда в системе аммиаков меди (II) связаны существенно различным образом и что пентаммин-ион посредством резонанса или подобным способом *** образует относительно устойчивую конфигурацию комплекса, которая при присоединении аммиака превращается в октаэдрическую структуру, но не так легко, как можно было ожидать по статистическим причинам ****.

Что касается иона диэтилендиаминмеди (II), следует принять, что его структура, подобно структуре иона тетраамминмеди (II), преимущественно плоская, в конечном счете с од-

* [II, стр. 53].

** Небольшое увеличение поглощения, наблюдаемое в действительности при переходе от спектра пентамина в ~ 10 н. водном растворе аммиака к спектру пентамина в жидком аммиаке, может быть также просто обусловлено изменением среды при переходе от воды к аммиаку (см. [II, стр. 54]).

*** Согласно данным Полинга [86], ион металла с электронной структурой, соответствующей четырем равноценным плоским связям, с теоретической точки зрения обладает остаточной способностью связывать еще один лиганд, но, конечно, невероятно, чтобы это каким-то образом относилось к настоящему вопросу.

**** Аналогичные идеи уже были высказаны Морганом и Смитом [87] и Морганом и Берсталлом [88]. В этой связи см. также работу Вилле [89], который на основании измерений чисел переноса в чистых водных и аммиачных растворах меди (II) сделал вывод, что ион меди (II) в водном растворе связывает пять молекул воды.

ной или двумя молекулами связанной воды*. Кроме того, известно, что этот ион связывает единственную молекулу аммиака приблизительно с такой легкостью [91]

$$\frac{[\text{Cu}(\text{en})_2\text{NH}_3^{++}]}{[\text{Cu}(\text{en})_2^{++}][\text{NH}_3]} \sim \frac{1}{3},$$

с какой ион тетраамминмеди (II) связывает пятую молекулу аммиака ($k_5 = 1/3$), в то время как третью молекулу этилендиамина он связывает немного сильнее (k_3 , вероятно, порядка $\sim 3^{**}$). Третья молекула этилендиамина может быть связана с плоским ионом диэтилендиаминмеди (II) только одной из своих аминогрупп (так же, как это, по стерическим причинам, может быть в случае этилендиаминового комплекса серебра, см. стр. 95). Но если учесть все обстоятельства, то более вероятно, что комплекс триэтилендиаминмеди (II) построен октаэдрически. Другими словами, естественнее всего принять, что третья молекула этилендиамина присоединяется через малые равновесные концентрации *цис*-диакводиетилендиамин-комплекса.

б. Комплексы цинка, кадмия, меди (I), серебра и ртути (II)

В случае ионов цинка и кадмия имеется возможность тетраэдрической, а также октаэдрической конфигурации. Однако известно, что ион тетраамминкадмия после относительно короткой «остановки» ($T_{4,5} = 1,25$) через пентаммин-комплекс ($T_{5,6} = 1,34$) превращается в гексаммин-комплекс, тогда как ион тетраамминцинка является преобладающим еще в 10 н. водном растворе аммиака (см. рис. 10, стр. 176). Именно поэтому только на основании косвенных данных — из кристаллографических исследований твердых гексакво- и гексаммин-соединений и из факта существования относительно устойчивых комплексов триэтилендиамин- и триоксалатцинка (см. стр. 65) — можно принять, что октаэдрически построенные ионы гексамминцинка присутствуют в растворе в некоторой малой равновесной концентрации. Поэтому разумно принять, что ион цинка в водном растворе существует преимущественно в виде тетракво-иона, в то время как ион кадмия присутствует главным образом или почти исключительно в виде координационно насыщенного гексакво-иона. Применение таких же рассуждений к ионам меди (I), серебра и ртути (II) приводит к выводу, что

* Кроме [88], см. [90].

** Эту величину можно оценить с достаточной точностью из данных измерений точек замерзания, определенных Вернером и Спруком [92].

ион ртути (II) в основном присутствует в растворе в виде тетракво-иона. В то же время ионы меди (I) и серебра существуют почти исключительно в виде диакво-комплексов в соответствии с тем фактом, что комплексы с более чем двумя молекулами аммиака не обнаружены даже при самых высоких концентрациях аммиака (см. стр. 65). Шмидт и Келлер [93] и Бейс [94] совершенно различными способами показали, что ион серебра в водном растворе присутствует в виде диакво-иона. Бейс дает следующие значения чисел переноса иона серебра в водных растворах нитрата серебра в отсутствие аминов, а также в присутствии по крайней мере 2 молей рассматриваемых аминов на 1 *г-ион* серебра *.

Числа переноса аммин-ионов серебра

$\text{Ag}^+ + \text{вода}$	0,474
$\text{Ag}^+ + \text{аммиак}$	0,44
$\text{Ag}^+ + \text{метиламин}$	0,39
$\text{Ag}^+ + \text{этиламин}$	0,37
$\text{Ag}^+ + \text{диэтиламин}$	0,36

Эти данные ясно показывают, что числа переноса уменьшаются с увеличением молекулы амина, и [так как молекула воды меньше молекулы аммиака (стр. 82)] подтверждают только что сделанное предположение, что ион серебра в водных растворах своих сильно диссоциирующих солей присутствует главным образом в виде диакво-комплекса.

Ранее уже обсуждалось, как ведет себя по отношению к иону серебра хелатообразующий этилендиамин (см. стр. 95), и поэтому не следует далее заниматься этим вопросом. Нужно только обратить внимание на то, что чрезвычайно малая способность всех комплексов меди (I), серебра и ртути (II) переходить от линейной структуры к структурам с четырьмя валентными связями с ионом металла еще раз подтверждает возможность того, что тетра-комплексы данных ионов металлов на самом деле или тетраэдрические, или имеют конфигурацию с противоположно расположенными двумя прочно связанными и двумя слабо связанными лигандами. Бернштейн и Мартин [95] считают, что при изучении рамановских спектров систем галогенидных комплексов ртути (II) они нашли подтверждение последнего предположения. Однако рентгенографические данные

* Довольно странно, что ни один из упомянутых авторов не использовал констант устойчивости данных диаммин-ионов, хотя эти константы известны в общем уже в течение 40 лет благодаря исследованиям Бодлендера и Эйлера (см. стр. 132).

(см. стр. 103) и то, что после большого полного эффекта $T_{2,3} = 7,7$ в системе аммиаков ртути (II) следует очень малый полный эффект $T_{3,4} = 0,2$, по-видимому, говорят в пользу представления, что комплексы ртути (II) при присоединении более чем двух лигандов «перестраиваются» из линейной конфигурации в тетраэдрическую. Возникает совсем другой вопрос, могут ли относительно непрочные тетраэдрические соединения ртути (II) (подобно соответствующим соединениям цинка и кадмия) превратиться далее в октаэдрические соединения. В этом отношении заслуживает внимания то, что Вейц с сотрудниками [96] из растворов соли ртути (II), содержащих этилендиамин, выделили перхлорат триэтилендиаминртути (II) и что Вест [2] считает доказанным им, что шесть молекул воды в $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ расположены октаэдрически вокруг иона металла. Это фактически ведет к предположению, что ион ртути (II) обладает тремя различными координационными числами, соответствующими линейной, тетраэдрической и октаэдрической конфигурациям соответственно и что первоначальное различие между одним характеристическим и одним максимальным координационными числами недостаточно для всех случаев.

В последнем разделе (гл. VII, 5) автор попытался описать состояние в некоторых системах, в которых ионы металла всегда имеют два определенных координационных числа. Аналогичные рассуждения можно привести для систем, где ионы металла имеют только одно координационное число в случае одних лигандов (например, ионы кобальта (II) и никеля по отношению к воде и аммиаку), но два координационных числа в случае других лигандов. Здесь просто следует обратить внимание на следующие факты. Системы роданидных комплексов золота (III) и цианидных комплексов никеля с четырьмя плоскими связями и остаточной способностью к дальнейшему комплексообразованию (см. стр. 66) напоминают систему аммиачных комплексов меди (II). Условия в системах галогенидных комплексов кобальта (II) (с тетраэдрическими и октаэдрическими связями), так много обсуждавшихся в литературе, можно, по-видимому, сравнить с условиями в системах аммиаков цинка и кадмия. Кроме того, стоит упомянуть, что соображения относительно пространственной структуры свободных комплексных ионов являются весьма предположительными. По-видимому, чтобы получить более точные ответы на эти вопросы, необходимы дальнейшие исследования, и прежде всего исследование рамановских спектров с применением современной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biltz W., Z. anorg. Chem., **130**, 93 (1923).
2. West, Z. Krist., **A 91**, 480 (1935).
3. Jensen A. T., Communication at the 5th Scand. Chemists' Meeting, Copenhagen, 1939.
4. West, Z. Krist., **A 88**, 198 (1934).
5. Bødtker-Næss, Hassel, Z. physik. Chem., **B 22**, 471 (1933).
6. Beevers, Lipson, Z. Krist., **A 82**, 297 (1932).
7. Thomsen J., Thermochemische Untersuchungen, III, 1883, S. 166.
8. Hüttig, Slonim, Maier, Z. anorg. Chem., **181**, 59 (1929).
9. Biltz W., Messerknecht, Z. anorg. Chem., **148**, 168 (1925).
10. Treadwell, Zürrer, Helv. chim. Acta, **15**, 1271 (1932).
11. Hüttig, Slonim, Maier, Z. anorg. Chem., **181**, 75 (1929).
12. Franklin, J. Am. Chem. Soc., **35**, 1459 (1913).
13. Spacu, Bull. Soc. Stiinte Cluj., **1**, 72 (1921); Spacu, Ripan, *ibid.*, **1**, 247, 267 (1922).
14. Kapustinsky, Z. physik. Chem., **144**, 187 (1929).
15. Biltz, Grimm, Z. anorg. Chem., **145**, 63 (1925).
16. Perman, J. Chem. Soc., **83**, 1174 (1903).
17. Roozeboom, Z. physik. Chem., **4**, 31 (1889); Hüttig, Reuscher, Z. anorg. Chem., **137**, 155 (1924); Hüttig, Pohle, *ibid.*, **138**, 1 (1924); Hüttig, Slonim, *ibid.*, **181**, 65 (1929).
18. Portnow, Schurawlew, Z. anorg. Chem., **223**, 45 (1935).
19. Guyer, Bieler, Schmid, Helv. chim. Acta, **17**, 1530, 1538 (1934).
20. Pfeiffer, Haimann, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 1064 (1903).
21. Werner, Ber. deutsch. chem. Ges., **40**, 22 (1907).
22. Tschugaeff, J. prakt. chem., [2] **75**, 153 (1907); *ibid.*, [2] **76**, 88 (1907).
23. Auméras, Tamisier, C. R., **192**, 1156 (1931); Larsson, Z. physik. Chem., **A 169**, 207 (1934).
24. Pfeiffer, Lübke, J. prakt. Chem., [2] **136**, 321 (1933).
25. Pfeiffer and oth., J. prakt. Chem., [2] **149**, 217 (1937).
26. Drew, J. Chem. Soc., 2328 (1932).
27. Job P., Ann. chim., [10] **9**, 166 (1928).
28. Britton, J. Chem. Soc., 796 (1935).
29. Corey, Wyckoff, Z. Krist., **A 87**, 264 (1934).
30. McGillavry, Bijvoet, Z. Krist., **A 94**, 231 (1936).
31. Hein, Regler, Ber. deutsch. chem. Ges., **69**, 1692 (1936).
32. Biltz, Z. anorg. Chem., **148**, 145 (1925).
33. Beevers, Schwartz, Z. Krist., **A 91**, 157 (1935).
34. Lifschitz, Bos, Dijkema, Z. anorg. Chem., **242**, 97 (1939).
35. Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **229**, 271 (1936).
36. Hieber, Levy, Z. Elektrochem., **39**, 26 (1933).
37. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1239, 1260 (1922).
38. Mathiem, Bull. Soc. chim., [5] **4**, 687 (1937); Horst, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **54**, 257 (1935).

39. Werner, Liebigs Annalen, **386**, 1—272 (1911); Uspensky, Tschibissoff, Z. anorg. Chem., **164**, 326, 335 (1927).
40. Werner, Spruck, Z. anorg. Chem., **21**, 201 (1899).
41. Lange W., Ber. deutsch. chem. Ges., **59**, 2107 (1926); Lange W., Müller, *ibid.*, **63**, 1065 (1930).
42. Pfeiffer, Fleitman, Inoue, Z. anorg. Chem., **192**, 346 (1930).
43. Ephraim, Ber. deutsch. chem. Ges., **51**, 644 (1918); Ephraim, Mosser, *ibid.*, **53**, 548 (1920).
44. Ephraim, Ber. deutsch. chem. Ges., **52**, 940, 957 (1919).
45. Morgan, Main Smith. J. Chem. Soc., 912, (1926); Morgan, Burstall, *ibid.*, 2021 (1926).
46. Ephraim, Z. physik. Chem., **83**, 196 (1913); Ephraim, Ber. deutsch. chem. Ges., **46**, 3103, 3742 (1913); Ephraim, Jahnsen, *ibid.*, **48**, 41 (1915); Ephraim, Bolle, *ibid.*, **48**, 638, 1770 (1915); Ephraim, Millmann, *ibid.*, **50**, 529 (1917); Ephraim, Rosenberg, *ibid.*, **51**, 130 (1918); Ephraim, *ibid.*, **51**, 706 (1918); *ibid.*, **52**, 236, 241 (1919).
47. Biltz, Z. anorg. Chem., **148**, 192, 207 (1925); Biltz, Mau, *ibid.*, **148**, 170 (1925).
48. Clark G. L., Am. J. Sci., **7**, 1 (1924).
49. Balz G., Zinser W., Z. anorg. Chem., **221**, 225 (1935).
50. Spacu, Voichescu, Z. anorg. Chem., **226**, 273 (1936); *ibid.*, **227**, 129, 385 (1936).
51. Biltz W., Z. anorg. Chem., **130**, 110 (1923).
52. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., 1913, S. 198.
53. Biltz W., Z. anorg. Chem., **130**, 131 (1923).
54. Jü, Beevers, Z. Krist., **A 95**, 426 (1936).
55. Reihlen Nestle, Liebigs Annalen, **447**, 211 (1926); Reihlen, *ibid.*, **448**, 312 (1926); Z. anorg. Chem., **151**, 71 (1926).
56. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1367 (1931).
57. Mulliken, Phys. Rev., **40**, 55 (1932).
58. Van Vleck, J. Chem. Phys., **3**, 803, 807 (1935).
59. Cox, Webster, J. Chem. Soc., 1635 (1936).
60. Werner, Z. anorg. Chem., **3**, 267 (1893).
61. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2404 (1922).
62. Cox, J. Chem. Soc., 1912 (1932).
63. Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **229**, 225 (1936).
64. Piérard, Rassenfosse, Z. Krist., **A 90**, 470 (1935).
65. Cox, Wardlaw, Webster, J. Chem. Soc., 775 (1936).
66. Cox, Sharratt, Wardlaw, Webster, J. Chem. Soc., 129 (1936).
67. Harker D., Z. Krist., **A 93**, 136 (1936).
68. Schlesinger, Ber. deutsch. chem. Ges., **58**, 1877 (1925); Pfeiffer and oth., J. prakt. Chem., [2] **150**, 261 (1938); Mellor, Burrows, Morris, Nature, **141**, 414 (1938).

69. Mills, Gotts, J. Chem. Soc., 3125 (1926); Wahl, Soc. Scient. Fennicae Comment, Phys-math., 4, № 14 (1927).
70. Johnson, Trans. Faraday Soc., 28, 845 (1932); Johnson, Bryant, J. Chem. Soc., 1783 (1934).
71. Pfeiffer, Krebs, J. prakt. Chem., [2], 155, 77 (1940).
72. Pitzer K. S., Z. Krist., A 92, 131 (1935).
73. Dickinson R. G., J. Am. Chem. Soc., 44, 774 (1922).
74. Gillavry, Wilde, Bijvoet, Z. Krist., A 100, 212 (1938).
75. MacGillavry, Bijvoet, Z. Krist, A 94, 231, 249 (1936).
76. Wells, Dupee, Z. anorg. Chem., 5, 300 (1894).
77. Mellor, Z. Krist., A 101, 160 (1939).
78. Brasseur, Rassenfosse, Z. Krist., A 95, 474 (1936).
79. Quodling, Mellor, Z. Krist., A 97, 522 (1937).
80. Jensen K. A., Doctoral Thesis, Copenhagen, 1937, S. 77.
81. Beevers, Lipson, Proc. Roy. Soc., London, A 146, 570 (1934).
82. Powell, Wells, J. Chem. Soc., 359 (1935).
83. Schmidt, Keller, Z. physik. Chem., A 141, 331 (1929).
84. Ley, Z. anorg. Chem., 173, 294 (1928).
85. Rosenblatt, Z. anorg. Chem., 204, 351 (1932).
86. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 53, 1388 (1931).
87. Morgan, Smith, J. Chem. Soc., 912 (1926).
88. Morgan, Burstall, J. Chem. Soc., 2021 (1926).
89. Wille J., Z. physik. Chem., A 171, 93 (1934).
90. Johnson, Bryant, J. Chem. Soc., 1783 (1934).
91. Rosenblatt, Z. anorg. Chem., 204, 351 (1932).
92. Werner, Spruck, Z. anorg. Chem., 21, 219 (1899).
93. Schmidt, Keller, Z. physik. Chem., A 141, 331 (1929).
94. Bathe, Z. physik. Chem., A 155, 267 (1931).
95. Bernstein, Martin, Trans. Roy. Soc. Canada, [3], 32, 49 (1938).
96. Weitz, Blasberg, Wernicke, Z. anorg. Chem., 188, 350 (1930).

В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДРОБНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Хорошо известно, что применение стеклянного электрода основано на том, что два раствора, разделенные тонкой стеклянной перегородкой, приобретают разность потенциалов, которая зависит в основном только от концентрации ионов водорода в растворах. Обозначим потенциалы двух растворов через E_1 и E_2 и соответствующие активности ионов водорода через $(a_H)_1$ и $(a_H)_2$. Тогда потенциал стеклянного электрода будет более или менее точно выражаться термодинамической формулой

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_H)_1}{(a_H)_2}. \quad (1)$$

Вероятно, ни один электрод по своему действию не является обратимым на 100%. Но если применять достаточно тонкую стеклянную перегородку из подходящего сорта стекла, отклонение от формулы (1) будет обычно очень малым. Это отклонение вызывает необходимость подставлять в формулу вместо T несколько более низкую температуру, чем температура эксперимента.

Как показано Мак-Иннесом и Долем [1], лучшим типом стекла является чистый натриево-кальциевый силикат состава: 72% SiO_2 , 22% Na_2O и 6% CaO — так называемое стекло «корнинг 015». Однако даже лучшие электроды из этого стекла имеют небольшой «потенциал асимметрии»*, достигающий 2 мв, который, нужно полагать, вызывается механическим напряжением в стекле или различием двух стеклянных поверхностей вследствие того, что только внешняя поверхность стеклянной перегородки была в непосредственном контакте с пламенем. Хаугаард [2] тщательно исследовал причины того, почему поведение стеклянного электрода отклоняется от термодинамической формулы, и нашел, что потенциал асимметрии зависит от pH и что радиус кривизны стеклянной перегородки также имеет зна-

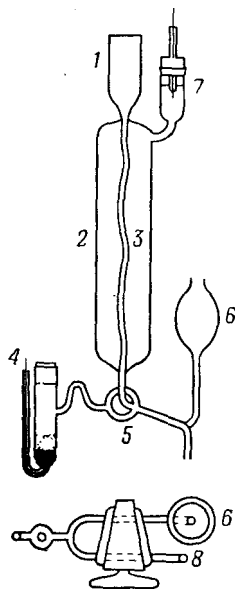
* Потенциал асимметрии — это разность потенциалов, измеренная при $(a_H)_1 = (a_H)_2$.

чение. В случае шарикового электрода, например, имеет значение, сохранять ли постоянным внутренний раствор и менять внешний или наоборот. Отклонение от термодинамической формулы будет наименьшим в последнем случае, и это, может быть, объясняет, почему отклонения для всех цилиндрических электродов, использованных в настоящей работе (в которых меняли только внутренний раствор), находятся в пределах экспериментальной ошибки.

1. Установка для измерений при помощи цилиндрических стеклянных электродов

Цилиндрический стеклянный электрод*, использованный в настоящем исследовании, в принципе был идентичен прочному электроду Мак-Иннеса и Белчера [4]. Он отличался только тем, что цилиндрическая стеклянная перегородка не являлась спиралью, а была почти прямой и более короткой, и настолько тонкой, насколько это было практически осуществимо. Таким образом изготовили электроды со столь малым внутренним сопротивлением (порядка 4—7 мгом**), что можно было измерять электродный потенциал при помощи обычного потенциометра и чувствительного гальванометра в качестве нуль-инструмента. Сама цилиндрическая перегородка, имевшая длину 25—40 см, в применявшихся электродах была целиком вплавлена в рубашку из иенского стекла для термометров и таким образом была настолько хорошо защищена, что один и тот же электрод можно было использовать в течение ряда лет.

Стеклянный электрод с соответствующими стандартными электродами показан на рис. 3. Внешнюю рубашку 2, в которую вплавлен стеклянный электрод 3, наполняли 0,1 н. соляной кислотой***, куда и помещали хлор-серебряный электрод 7, приготовленный по методике Брауна [5]. Измеряемый раствор наливали в стеклянный электрод через резервуар 1 и приводили в контакт с 3,5 н. каломельным электродом 4



Р и с. 3. Цилиндрический стеклянный электрод.

* Его описание уже было дано ранее Михаэлисом [3].

** В примененных стеклянных электродах этому сопротивлению соответствовала толщина стеклянной перегородки приблизительно в 0,01 мм.

*** Иногда применяли 0,5 н. соляную кислоту.

посредством крана 5. Использование такого крана, при помощи которого осуществляется контакт между исследуемым раствором и раствором хлорида калия, впервые предложили Мак-Иннес и Белчер [4]. В нижней части рисунка показано действие крана, который имеет два угловых отверстия и пять соединений. Кран выполняет четыре функции: 1) включает все соединения, 2) соединяет внутреннюю часть стеклянного электрода с выводной трубкой 8, 3) соединяет резервуар 6, наполненный 3,5 н. раствором хлорида калия, с выводной трубкой посредством соединения с каломельным электродом и 4) соединяет каломельный электрод и внутреннюю часть стеклянного электрода через кран, наполненный 3,5 н. раствором хлорида калия. Отсюда следует, что всегда можно получить новый диффузионный потенциал путем полного поворота крана.

Но не все измерения со стеклянным электродом были выполнены при помощи описанной установки. В устройстве, использованном в предварительных измерениях, кран заменили маленьким стаканом или конической колбой, из которой измеряемый раствор засасывали в стеклянный электрод и при помощи которой осуществлялось соединение с каломельным электродом через агаровый мостик, насыщенный хлоридом калия. Такое устройство* удобно применять в случае, когда необходимо провести потенциометрическое титрование, но менее выгодно, когда (как в большинстве измерений настоящей работы) требуется измерить рН в заранее приготовленном растворе. Установка, приведенная на рис. 3, имеет также то преимущество, что в этом случае диффузионный потенциал устанавливается лучше, чем с агаровым мостиком. Для одного измерения со стеклянным электродом обычно требовалось 10 мл раствора, хотя из них только половину использовали для наполнения электрода, остальную часть применяли для предварительного промывания электрода.

2. Потенциометрическая установка

Как уже упоминалось, внутреннее сопротивление стеклянных электродов (равное соответственно 5,5, 7 и 4 мгом для применявшихся I, II и III электродов) было достаточно мало, чтобы успешно измерять потенциалы при помощи обычного потенциометра и чувствительного гальванометра, вместо того чтобы применять электростатический прибор, подобный электрометру Линдемана или квадратному электрометру. Описанная здесь установка уже в 1931 г. использована Робертсоном [6]; ее применял в течение нескольких лет Михаэлис и недавно также Швабе [7].

* См. рис. 2 в [3].

В лаборатории доктора Михаэлиса применяли зеркальный гальванометр «Cambridge Instrument Co.» с внутренним сопротивлением 2750 ом, внешний шунт для торможения составлял 20 000 ом. Чувствительность была настолько велика ($2,5 \cdot 10^{-10}$ а), что для применявшихся стеклянных электродов 1 мв давал отклонение 1—2 мм на расстоянии 1 м. Следовательно, по шкале легко было отсчитать число милливольт и оценить 1/10 мв путем последовательных измерений до тех пор, пока слабое изменение при подборе потенциала на потенциометре не давало одинаковое отклонение в обе стороны. Гальванометр применяли с потенциометром Лидса и Норсрупа типа К, в котором был удален шунт, так как он слишком сильно тормозил чувствительный прибор. В качестве источника тока использовали вместо аккумулятора специальный щелочной цинк-углеродный элемент на 2—1,5 в, использующий для работы кислород. Его особое преимущество состояло в том, что он давал ток в течение нескольких часов без заметного (т. е. менее чем на 1/100 мв) изменения напряжения. Стандартным элементом служил ненасыщенный элемент Вестона; его напряжение несколько раз проверяли в процессе измерений.

В некоторых дополнительных измерениях со стеклянным электродом, проведенных в лаборатории профессора Биилмана, автор применял гальванометр, сконструированный Н. Енсенем. Чувствительность этого гальванометра была в несколько раз выше, чем у кембриджского прибора, но, однако, его нулевая точка была менее определенной, так что фактически невозможно было получить большую точность. Гальванометр применяли с потенциометром фирмы «Otto Wolff», Берлин.

3. О влиянии атмосферной влажности

При измерениях со стеклянным электродом, как и всегда при измерениях в системах с высоким электрическим сопротивлением, важно, чтобы эксперимент проходил в достаточно сухой атмосфере. Если измерения проводить в помещении с относительной влажностью воздуха 70—80% или даже более, то на всех предметах оседает пленка влаги, которая приведет к возникновению блуждающих токов на поверхности стеклянного электрода или в самом потенциометре, что делает невозможным получение постоянных потенциалов. Трудности такого рода возникают особенно в летние дни и лишь в незначительной мере зимой, когда относительная влажность в помещении меньше 50%. Работа при температуре, лишь немного превышающей комнатную, помогает значительно снизить атмосферную влажность. Кроме того, повышение температуры относительно улучшает

изоляцию снижением внутреннего сопротивления стеклянного электрода *. Измерения в настоящем исследовании в большинстве случаев были проведены зимой, а в случае измерений при 30° — в термостатируемой комнате. Поэтому трудности в получении хороших и постоянных потенциалов почти не встречались.

Влияние недостаточной изоляции во влажном воздухе проявлялось главным образом в плохой воспроизводимости потенциалов и редко в отклонениях от значений обратимого водородного электрода. Следовательно, можно было проводить измерения и летом во влажной атмосфере, если до и после исследуемого раствора измеряли стандартные растворы с величиной рН, мало отличающейся от рН исследуемого раствора. Этим методом можно было даже в самых неблагоприятных условиях производить измерения с точностью до ~ 1 мв; при благоприятных условиях точность была в 10 раз выше.

4. «Теоретический» наклон кривой потенциала для цилиндрических стеклянных электродов

В настоящем исследовании (как упоминалось во введении) стеклянный электрод применяли главным образом для определения концентрации свободного аммиака в растворах с высокой и постоянной концентрацией аммонийной соли. При таких условиях произведение концентраций водородных ионов и аммиака величина постоянная, и так как, кроме того, активность ионов водорода пропорциональна концентрации ионов водорода, то термодинамическую формулу можно написать в следующем виде:

$$E_1 - E_2 = \frac{2,3 RT}{F} \lg \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{2,3 RT}{F} \lg \frac{[NH_3]_2}{[NH_3]_1}. \quad (2)$$

В табл. 14 приведены данные некоторых измерений кислых и аммиачных растворов аммонийной соли с округленными концентрациями соляной кислоты и аммиака. (E — непосредственно измеряемый потенциал стеклянного электрода.)

Эти измерения показывают, что в пределах экспериментальной ошибки наклон кривой потенциала при 30°

$$2,303 \frac{RT}{F} = 0,0601$$

имеет свое теоретическое значение. Это верно не только в кислой, но также и в щелочной области, где скорее следовало ожидать отклонений от значений обратимого водородного электрода.

* Согласно измерениям Калера и Эдса [8], внутреннее сопротивление стеклянного электрода быстро уменьшается с ростом температуры.

Таблица 14

C_{HCl}	C_{NH_3}	E	Разность
Электрод II, 7 мгом, наполненный 0,1 н. раствором HCl HCl и NH_3 в 1 н. растворе NH_4Cl при 30°			
0,01000	—	0,0030	0,0602
0,00100	—	0,0632	
	0,00100	0,2566	0,0602
	0,01000	0,3168	
	0,1000	0,3768	0,0601
	1,000	0,4371	0,0603
NH_3 в 2 н. растворе NH_4NO_3 при 30°			
	0,00100	0,2408	0,0602
	0,01000	0,3010	
	0,1000	0,3612	0,0602
	1,000	0,4212	0,0600
Электрод III, 4 мгом, наполненный 0,5 н. раствором HCl HCl и NH_3 в 1 н. растворе NH_4Cl при 30°			
0,01000	—	0,0565	0,0605
0,00100	—	0,1170	
	0,00100	0,3109	0,0598
	0,01000	0,3707	
	0,1000	0,4308	0,0601
	1,000	0,4911	0,0603

5. Измерения со стеклянным электродом при помощи лампового потенциометра

Существует модель датского прибора со стеклянным электродом удачной конструкции «Радиометр, тип РНМ-1». В противоположность описанной установке (с зеркальным гальванометром и обычным потенциометром) прибор так хорошо экранирован, что он почти свободен от блуждающих токов. Другое преимущество заключается в том, что чувствительность прибора

(около $1/10$ мв) не зависит от внутреннего сопротивления стеклянного электрода. Но в обычном виде прибор имеет тот недостаток, что функция потенциала приданных прибору шариковых электродов (с большим внутренним сопротивлением) обычно (при измерении используется внешняя поверхность шарика) имеет несколько меньший наклон, чем это соответствует обратной электродной функции. Тем не менее оказалось, что несколько электродов (например, электрод, предоставленный Лабораторией химии университета) были вполне обратимы. Такой электрод автор применял в настоящем исследовании в некоторых контрольных измерениях, например при определении константы кислотной диссоциации иона аммония в 2 н. растворе нитрата аммония.

6. Некоторые определения константы кислотной диссоциации иона аммония

Комбинированием измерений в кислых и аммиачных растворах аммонийной соли можно вычислить константу кислотной диссоциации иона аммония

$$k_{\text{NH}_4} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Для контроля эту константу определили с использованием всех стеклянных электродов, применяемых в настоящем исследовании. В табл. 15 сведены результаты измерений, сделанных в разное время при различных температурах и концентрациях аммонийной соли. В таблице приведена разность потенциалов ($E_1 - E_2$) между растворами 1 (с добавленным аммиаком) и растворами 2 (с добавленной соляной или азотной кислотой). $p[\text{NH}_3]$ означает отрицательный логарифм концентрации аммиака в растворе, вычисленной из добавленного количества аммиака, и аналогично $p\text{H}$ — отрицательный логарифм полной концентрации кислоты. Из этих величин вычислен $p k_{\text{NH}_4} = -\lg k_{\text{NH}_4}$ по уравнению

$$p k_{\text{NH}_4} = p[\text{NH}_3] + p\text{H} + \lg [\text{NH}_4^+] + 0,4343 \frac{F}{RT} (E_1 - E_2).$$

В последней колонке таблицы указаны применявшиеся при определениях электроды. Можно заметить, что величины $p k_{\text{NH}_4}$, вычисленные из измерений с шариковым и цилиндрическими электродами в 2 н. растворе нитрата аммония хорошо согласуются с величинами, полученными при измерениях с цилиндрическими и водородным электродами в 1 н. растворе хлорида

аммония *. Это непосредственно указывает на то, что все применявшиеся стеклянные электроды имеют «теоретическую» зависимость от pH во всей области pH от 2 до 9.

Таблица 15

КОНСТАНТА КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ ИОНА АММОНИЯ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ АММОНИЙНОЙ СОЛИ

Дата	Среда	Температура, °C	Раствор 1, $p[\text{NH}_3] = -\lg C_{\text{NH}_3}$	Раствор 2, $pH = -\lg C_{\text{H}^+}$	$E_1 - E_2$	pK_{NH_4}	Тип электрода
2/III	2 н. NH_4NO_3	21,5	0,300	2,003	0,4091	9,609	Цилиндрический-I
2/III			1,301	2,003	0,3511	9,617	То же
2/III			2,299	2,003	0,2925	9,611	» »
16/III			2,298	2,003	0,2920	9,593	» »
11/IV		22	2,298	2,000	0,2940	9,625	» »
28/II			0,303	1,999	0,4109	9,625	Шариковый
28/II			1,304	1,999	0,3519	9,619	То же
28/II			2,304	1,999	0,2930	9,612	» »
					Среднее	9,614	
25/X			1,999	2,000	0,3016	9,318	Цилиндрический-II
7/XI			1,999	2,301	0,2839	9,325	То же
5/XII	0,5 н. NH_4NO_3 5 н. NH_4NO_3	30	2,000	2,301	0,2837	9,323	» »
14/XII			2,000	2,301	0,2853	9,349	» »
					Среднее	9,329	
28/X			1,999	2,301	0,3083	9,129	» »
14/XI			1,999	2,301	0,2788	9,638	» »
12/VII			0,049	2,000	0,4324	9,244	Водородный
12/VII	1 н. NH_4Cl		0,450	2,000	0,4086	9,248	»
12/VII			0,833	2,000	0,3855	9,248	»
					Среднее	9,247	
14/XII			2,000	2,000	0,3138	9,221	Цилиндрический-II
14/XII			2,000	2,000	0,3142	9,228	Цилиндрический-III
					Среднее	9,225	

* При использовании водородного электрода в аммиачных растворах хлорида аммония никаких трудностей не встретилось (ср. [9]). Относительно экспериментальных подробностей измерений с водородным электродом, проведенных в настоящем исследовании, см. стр. 207.

7. Приготовление растворов, использовавшихся при измерениях со стеклянным электродом

При исследовании слабокислых или аммиачных растворов весьма важно, чтобы применяемая среда была совершенно свободна от кислых или основных примесей. Растворы с высокими концентрациями аммония, применявшиеся в настоящем исследовании, готовили отбором пипеткой аликвотных частей исходных растворов: 10 н. нитрата аммония и 5 н. хлорида аммония. Чтобы проверить нейтральность применявшейся соли аммония (марки «для анализа» Мерка или Кальбаума), стеклянным электродом измеряли потенциал данного исходного раствора (после соответствующего разбавления) относительно раствора известной концентрации кислоты или аммиака, затем добавляли рассчитанное количество — обычно $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ экв — кислоты, необходимое для получения полной эквивалентности между кислотой и аммиаком.

Концентрацию аммонийной соли проверяли или по Кьельдалю, или выпариванием при 100° и взвешиванием остатка. Растворы известной концентрации аммиака готовили отбором пипеткой аликвотных частей исходных растворов аммиака, свободных от двуокиси углерода. Из других экспериментальных деталей необходимо упомянуть только то, что все растворы готовили, пользуясь калиброванными пипетками и, в большинстве случаев, калиброванными мерными колбами.

ЛИТЕРАТУРА

1. MacInnes, Dole, J. Am. Chem. Soc., **52**, 29 (1930).
2. Haugaard, Kemisk Maanedssblad, **17**, 33 (1936); Tidsskrift for Kjemii og Bergvesen, № 4, № 6 (1937); Nature, **140**, 66 (1937).
3. Michaelis L., Science, **83**, 213 (1936).
4. MacInnes, Belcher, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 199 (1933).
5. Brown, J. Am. Chem. Soc., **56**, 646 (1934).
6. Robertson G. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 5 (1931).
7. Schwabe K., Z. Elektrochem., **42**, 147 (1936).
8. Kahler, de Eds, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3001 (1931).
9. Aten, van Ginneken, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 1012 (1925).

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНА ТЕТРАММИНМЕДИ (II) НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЯ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Константы устойчивости амминов меди (II) были с большой точностью определены ранее по данным измерения упругости пара аммиака *. Поэтому представляло интерес, как введение к общему изучению амминов металлов при помощи стеклянного электрода определить, в какой степени можно подтвердить эти измерения.

1. Измерения со стеклянным электродом

В табл. 16 представлены измерения со стеклянным электродом в 2 н. растворе нитрата аммония при 22 и 30°, а также в 0,5 н. и 5 н. растворах нитрата аммония при 30°. Общие концентрации нитрата меди (II) и аммиака в исследуемых растворах приведены во второй и третьей колонках таблицы. Все растворы оставались прозрачными даже после стояния в течение нескольких суток **. Растворы готовили из исходного раствора нитрата меди (II) и 10 н. раствора нитрата аммония [проверенного на избыток кислоты или основания (см. стр. 124)] и титрованных растворов аммиака соответствующей концентрации. Исходный раствор меди готовили из нитрата меди (II) Мерка, марки «для анализа», и анализировали осаждением меди из аммиачного раствора на платиновой сетке [1]. В пятой колонке $E - E_{\text{ст.}}$ представляет собой потенциал аммиачного раствора меди относительно стандартного раствора аммиака с той же концентрацией нитрата аммония. Из величины $p[\text{NH}_3]$ стандартного раствора (в четвертой колонке таблицы) и измеренной разности потенциалов вычислены $p[\text{NH}_3]$ и концентрация свободного аммиака (шестая и седьмая колонки) по уравнению

$$p[\text{NH}_3] = -\lg [\text{NH}_3] = p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}} - 0,4343 \frac{F}{RT} (E - E_{\text{ст.}}). \quad (1)$$

При таком расчете можно пренебречь различием общей концентрации соли в стандартном растворе и в аммиачном растворе

* См. [1, стр. 14].

** Относительно осаждения гидроксонитрата меди (II), «герхардтита», из аммиачных растворов нитрата меди (II) см. [1, стр. 29].

Таблица 16

ИЗМЕРЕНИЯ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕДИ (II)

№	C_{Cu}	C_{NH_3}	$p [NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p [NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
Cu (NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~ 22°							
1	0,02053	0,00250	2,298	—0,1645	5,110	0,00000776	0,125
2	0,0516	0,02506	2,299	—0,1262	4,460	0,0000347	0,485
3	0,01032	0,00503	2,299	—0,1242	4,426	0,0000375	0,485
4	0,01032	0,1504	2,299	—0,0785	3,643	0,000228	1,435
5	0,01032	0,02518	2,299	—0,0430	3,035	0,000923	2,351
6	0,01032	0,03518	2,299	—0,0095	2,462	0,00345	3,075
7	0,02585	0,1000	2,298	+0,0157	2,028	0,00938	3,506
8	0,0516	0,2505	2,299	+0,0584	1,299	0,05024	3,882
Cu (NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
9	0,02057	0,00500	2,002	—0,1617	4,692	0,0000203	0,244
10	0,02057	0,01002	2,002	—0,1402	4,335	0,0000462	0,486
11	0,01032	0,01002	2,002	—0,1141	3,901	0,0001256	0,959
12	0,01032	0,01990	2,002	—0,0763	3,272	0,000535	1,877
13	0,02057	0,05956	2,002	—0,0384	2,641	0,00229	2,784
14	0,02057	0,07932	2,002	—0,0037	2,064	0,00863	3,437
15	0,02057	0,0997	2,002	+0,0215	1,645	0,02265	3,743
16	0,1254	0,7495	0,301	—0,0183	0,606	0,2477	4,002
Cu (NO ₃) ₂ и NH ₃ в 0,5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
17	0,00515	0,002506	2,000	—0,1329	4,211	0,0000615	0,476
18	0,00515	0,01251	2,000	—0,0568	2,945	0,001135	2,210
19	0,01032	0,03986	2,000	—0,0102	2,170	0,00676	3,207
Cu (NO ₃) ₂ и NH ₃ в 5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
20	0,02057	0,02505	2,000	—0,1177	3,959	0,000110	1,213
21	0,02057	0,0498	2,000	—0,0692	3,151	0,000706	2,387
22	0,03089	0,1000	2,000	—0,0322	2,536	0,002911	3,143

соли меди (II). Это приводит к незначительной поправке, которая, однако, лежит в пределах экспериментальной ошибки (т. е. 0,2—0,5 мв), если концентрация свободного аммиака меньше ~ 1 н. Это было показано непосредственно измерениями 0,5 н. растворов аммиака с добавлением или без добавления нитрата бария. Поправка, которую следует учитывать, если концентрация аммиака больше ~ 1 н., будет подробно рассмотрена в главе IV в связи с образованием амминов в аммиачных растворах солей магния, кальция и лития.

Наконец, в последней колонке таблицы приведено число координационно связанных молекул аммиака, приходящееся на 1 атом меди

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{NH}_3} + [\text{H}^+] - [\text{NH}_3]}{C_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

Обычно не обязательно вводить незначительную поправку на концентрацию ионов водорода. Это делали только для наиболее кислых растворов, используя выражение

$$[\text{H}^+] = k_{\text{NH}_4} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad (3)$$

и значения pK_{NH_4} , взятые из табл. 15. На основании данных табл. 16 построены кривые образования (рис. 4) в 0,5; 2 и 5 н. растворах нитрата аммония при 22 и 30°. Кроме того, для сравнения приведены кривые для 2 н. раствора при 18°, вычисленные на основании измерений упругости пара*. Из рисунка видно, что все кривые имеют одинаковый наклон и только параллельно смещены относительно одна другой. При изображении этих кривых в большем масштабе видно, что все они в пределах экспериментальной ошибки имеют одинаковый наклон в средней точке

$$\Delta = -0,4343 \left(\frac{d\bar{n}}{dp [\text{NH}_3]} \right)_{\bar{n}=2} = 0,663.$$

Значения $p[\text{NH}_3]$ в средней точке кривой отвечали следующему уравнению:

$$p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=2} = 3,03 + 0,08 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,013 (30^\circ - t^\circ). \quad (4)$$

	2 н., 18°	2 н., 22°	2 н., 30°	0,5 н., 30°	5 н., 30°
Найдено	3,35	3,27	3,19	3,08	3,42
Вычислено . . .	3,35	3,29	3,19	3,07	3,43

* См. [I, стр. 16].

Форма кривых, и особенно то, что наклон не зависит от концентрации нитрата аммония и, таким образом, от концентрации ионов гидроксила, показывает, что здесь образуются только амины. Это также следует из того, что образование

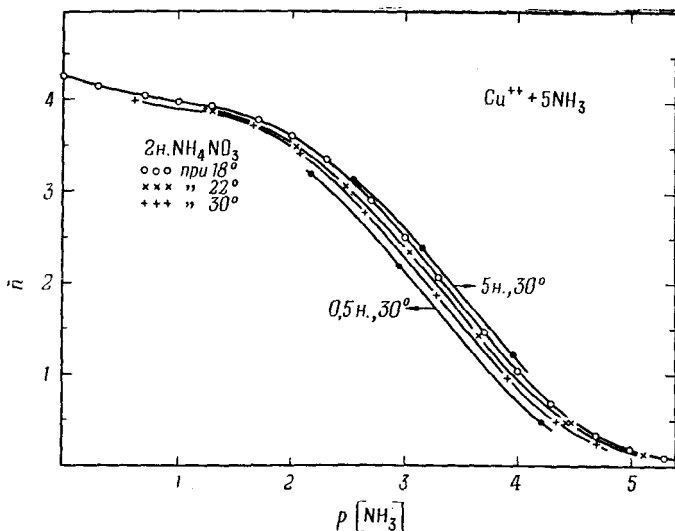


Рис. 4. Кривая образования иона тетраамминмеди (II) в 0,5; 2 и 5 н. растворах NH_4NO_3 при 30° и в 2 н. растворе NH_4NO_3 при 18° и 22° . Кривая для 2 н. раствора NH_4NO_3 при 18° основана на данных прежних измерений упругости пара аммиака; остальные кривые получены при помощи стеклянного электрода.

аминов начинается при $p[\text{NH}_3] \sim 5$ или (при исследуемых концентрациях ионов аммония) при $p\text{H} \sim 4$, т. е. при такой кислотности, при которой образование гидроксо-комплексов, согласно порядку величины константы кислотной диссоциации иона меди (II) ($\sim 10^{-7}$, см. табл. 7, стр. 68), совсем незначительно.

2. Расчет ступенчатых констант устойчивости

В разделе о вычислении констант равновесия было отмечено, что при определении ряда промежуточных констант можно использовать или $p[\text{NH}_3]$ при всех половинных значениях \bar{n}

$$\lg k_n = p[\text{NH}_3]_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}}, \quad ()$$

или наклон в средней точке и значение $p[\text{NH}_3]$ в средней точке кривой. В последнем случае ступенчатые константы выра-

жаются уравнением (3), стр. 38. Пренебрегая образованием пентамина (см. рис. 4), это уравнение можно изменить таким образом:

$$\lg k_n = p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=2} + \lg \left(\frac{5-n}{n} x^{5-2n} \right). \quad (6)$$

Зависимость между x и наклоном в средней точке дана уравнением (17) (стр. 32) и графически представлена на рис. 2. Для изученных систем аминов меди (II) автор нашел $\Delta = 0,663$; отсюда вычислен $\lg x = 0,132$.

Определение четырех первых ступенчатых констант системы при помощи приближенных формул (5), стр. 39, было выполнено ранее на основании данных измерений упругости пара аммиака над 2 н. растворами нитрата аммония при 18° . Тот же расчет здесь повторен с использованием данных измерений со стеклянным электродом, проведенных в той же среде при 30° . В качестве исходных для расчета были использованы промежуточные константы [согласно уравнению (6)] и значения $p[\text{NH}_3]$ при $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5$ и $3,5$. Вычисленные промежуточные и конечные константы приведены в табл. 17.

Таблица 17

СТУПЕНЧАТЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНА ТЕТРАММИНМЕДИ (II) В 2 н. РАСТВОРЕ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ 18 И 30°

	$p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$		$p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=2} + \lg \left(\frac{5-n}{n} x^{5-2n} \right)$		$\lg k_n$	
	18°	30°	18°	30°	18°	30°
$n = 1$	4,484	4,32	4,35	4,19	4,31	4,15
$n = 2$	3,679	3,515	3,66	3,50	3,67	3,50
$n = 3$	3,009	2,85	3,04	2,88	3,04	2,89
$n = 4$	2,156	1,99	2,35	2,19	2,30	2,13
	13,33	12,68	13,40	12,76	$\lg K_4$ 13,32	12,67

В последней строке таблицы даны значения $\lg K_4$, или сумма логарифмов ступенчатых констант. Можно видеть, что эта константа с большой точностью определяется из промежуточных констант, вычисленных по уравнению (5), тогда как промежуточные константы, рассчитанные по уравнению (6), дают в общем несомненно менее точное значение.

3. Влияние температуры и среды

Так как изменение температуры или концентрации нитрата аммония вызывает в пределах ошибки опыта только смещение кривой образования в целом, то ступенчатые константы должны зависеть от этих факторов так же, как величина $p[\text{NH}_3]$ в средней точке кривой. Это можно выразить следующим уравнением, обозначив ступенчатые константы при нулевой концентрации соли и 30° через k_n^0 .

$$\lg k_n = \lg k_n^0 + 0,080 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,013 (30^\circ - t^\circ). \quad (7)$$

Величины $\lg k_n^0$, соответствующие этому выражению, автор рассчитал, используя конечные константы для 2 н. раствора нитрата аммония при 30° :

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\lg k_n^0$	3,99	3,34	2,73	1,97

Приблизительно те же значения получены при использовании констант, вычисленных из данных измерения упругости пара над 2 н. растворами нитрата аммония при 18° . Относительно влияния температуры уравнение (7) можно проверить также при помощи термохимических измерений Буза [2]. Из этих измерений можно определить теплоту образования тетраминного комплекса: 19,7 ккал *, что дает 4,94 ккал на 1 моль аммиака. Отсюда температурный коэффициент

$$-\frac{d \lg k_n}{dT} = 0,4343 \frac{U}{RT^2} \quad (8)$$

при 30° равен 0,0118 и при 18° 0,0127, тогда как уравнение (7) для этого температурного интервала дает в среднем 0,013.

Что касается влияния концентрации соли на ступенчатые константы, то ранее ** было принято, что константы для рассматриваемого раствора можно привести к нулевой концентрации соли умножением на множитель $\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}}$, где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды, f_{NH_3} — коэффициент активности аммиака. Это предположение означает, что константа

$$k_n^0 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{++}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}^{++}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}} \quad (9)$$

не зависит от концентрации соли. Для концентрации соли, применявшейся в настоящем исследовании, $\lg f_{\text{NH}_3}$ и $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ (в чис-

* См. [1, стр. 50].

** См. [1, стр. 48].

той воде обе величины равны нулю) вычисляли на основании опубликованных данных измерений упругости пара аммиака и понижения точки замерзания (табл. 18).

Таблица 18

ЗНАЧЕНИЯ $\lg f_{\text{NH}_3}$ И $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ В РАСТВОРАХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ

	$\lg f_{\text{NH}_3}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{f_{\text{NH}_3}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg \frac{f_{\text{NH}_3}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} / C_{\text{NH}_4^+}$
0,5 н. NH_4NO_3	0,005 [3]	—0,007 [4]	0,012	0,024
2 н. NH_4NO_3	0,034 [3] ^a	—0,024 [5]	0,058	0,029
5 н. NH_4NO_3	0,100 ^a	—0,056 [5]	0,156	0,031
1 н. NH_4Cl	0,004 [3]	—0,014 [6]	0,018	0,018

^a Измерения автора, см. [1, стр. 49].

Сравнение данных табл. 18 с уравнением (7) показывает, что найденное из уравнения (9) выражение для $\lg k_n$

$$\lg k_n = \lg k_n^0 + \lg \frac{f_{\text{NH}_3}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

только качественно может объяснить зависимость констант устойчивости от концентрации нитрата аммония. Таким образом, вопрос оказался сложнее, чем первоначально предполагали. Кроме того, понятно, что найденное отклонение показывает, что чувствительность коэффициентов активности ионов аммиакатов меди (II) к концентрации соли возрастает монотонно с числом молекул аммиака в комплексном ионе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Classen, Methoden der analytischen Chemie, I, 1901, S. 79.
2. Bouzat, Ann. chim. phys., [7] 29, 312 (1903).
3. Scheffer, de Wijs, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 655 (1925).
4. Jones, Caldwell, Am. Chem. Journ., 25, 387 (1901).
5. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 40, 1204 (1918).
6. Scatchard, Prentiss, J. Am. Chem. Soc., 54, 2696 (1932).

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНА ДИАММИНСЕРЕБРА

Райхлер [1], Коновалов [2], но главным образом Бодлендер и Фиттиг [3], а также Эйлер [4] установили, что ион серебра в аммиачном растворе образует комплексный ион с двумя связанными молекулами аммиака. То, что ион серебра образует диамминовый комплекс не только с аммиаком, но и с аминами вообще, было впервые показано Эйлером [4] и позднее более тщательно исследовано Павелкой [5], Жобом [6] и Бриттоном с сотрудниками [7].

Следует предположить, что образование диамминового комплекса проходит через моноаммин. Это обсуждал Ларссон [8], который определил константы устойчивости для ряда диамминовых комплексов как в воде, так и в 50%-ном этиловом спирте. Однако подобно большинству прежних исследователей, он полагает, что моноамминовый комплекс не присутствует в определенных количествах в равновесии. Только Жоб в некоторых случаях дает сведения о константах, которые являются мерой связывания первой молекулы амина, как, например, для систем диэтиламиновых и этилендиаминовых комплексов (см. табл. 9, стр. 77). Однако величины, данные Жобом, недостаточно точны, чтобы их можно было использовать в количественных расчетах (например, его значение K_2 для системы диэтиламиновых комплексов вообще не согласуется со значением, данным Павелкой). Измерения со стеклянным электродом, проведенные в настоящей работе, определенно доказывают присутствие в аммиачных растворах серебра относительно неустойчивого моноамминового комплекса, соответствующего исключительно высокому отрицательному остаточному эффекту (см. табл. 4, стр. 57, а также табл. 8, стр. 71, и обсуждение данных таблиц).

Из аммиачных растворов хлорида серебра при высоких концентрациях аммиака выделяется комплексная триамминовая соль, но это не обязательно означает, что комплексы, более богатые аммиаком, присутствуют в растворе в аналитически определенных количествах. Измерения, проведенные здесь (см. также стр. 149), довольно определенно показывают, что ион серебра,

как ранее было обнаружено для иона меди (I) *, связывает только две молекулы аммиака даже при очень его высоких концентрациях.

1. Измерения со стеклянным электродом

В табл. 19 собраны результаты измерений со стеклянным электродом в 0,5; 2 и 5 н. растворах нитрата аммония, рассчитанные тем же способом, что и измерения аммиачных растворов меди (II) в предыдущей главе. В связи с самими измерениями следует отметить только, что титр применявшихся исходных

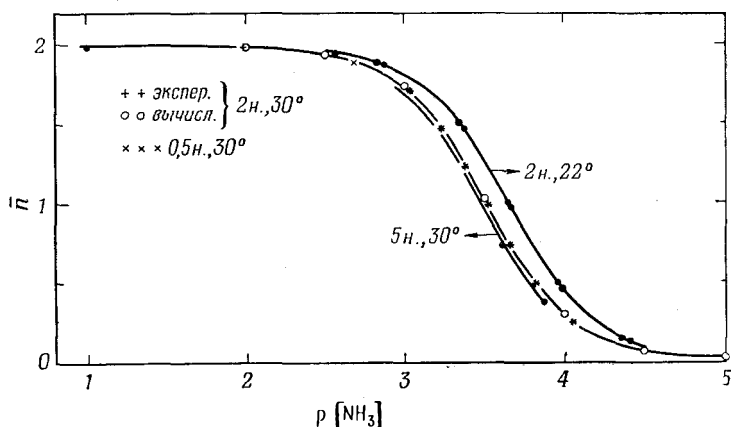


Рис. 5. Кривая образования иона диаминсеребра в 0,5, 2 и 5 н. растворах NH_4NO_3 при 30° , а также в 2 н. растворе NH_4NO_3 при 22° .

растворов нитрата серебра устанавливали по хлориду и что все измеряемые растворы вследствие малой концентрации ионов гидроксила не были насыщенными по отношению к окиси серебра. Экспериментальные данные графически представлены на рис. 5. Из измерений при 22° следует, что даже большие изменения концентрации серебра не оказывают влияния на рассчитанное значение n . Кроме того, видно, что, после того как n становится равным двум, при значении $p[\text{NH}_3]$, близком к двум, n остается совершенно постоянным при дальнейшем увеличении концентрации аммиака. По кривым образования, выполненным

* См. [III, стр. 16].

Таблица 19

ИЗМЕРЕНИЯ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ
НИТРАТА СЕРЕБРА

№	C_{Ag}	C_{NH_3}	$p[NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p[NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
AgNO ₃ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~22°							
1	0,00998	0,001257	2,298	—0,1242	4,416	0,000038	0,123
2	0,00998	0,00502	2,298	—0,0974	3,961	0,000109	0,492
3	0,00998	0,01001	2,298	—0,0802	3,666	0,000216	0,981
4	0,0501	0,0499	2,298	—0,0792	3,650	0,000224	0,992
5	0,00998	0,01502	2,298	—0,0633	3,377	0,000420	1,463
6	0,00998	0,02001	2,298	—0,0338	2,875	0,001334	1,872
7	0,0501	0,1000	2,298	—0,0156	2,564	0,00273	1,942
8	0,0501	0,1993	2,298	+0,0760	1,001	0,0998	1,986
AgNO ₃ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
9	0,0200	0,00502	1,999	—0,1233	4,051	0,000088	0,247
10	0,0200	0,01004	1,999	—0,1092	3,816	0,000153	0,495
11	0,0200	0,01504	1,999	—0,0996	3,656	0,000221	0,741
12	0,0200	0,02006	1,999	—0,0916	3,523	0,000300	0,988
13	0,0200	0,02512	1,999	—0,0833	3,385	0,000412	1,236
14	0,0200	0,03012	1,999	—0,0741	3,232	0,000586	1,477
15	0,0200	0,03514	1,999	—0,0620	3,030	0,000933	1,711
16	0,0200	0,05022	1,999	+0,0009	1,984	0,01038	1,992
AgNO ₃ и NH ₃ в 0,5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
17	0,0200	0,00501	1,999	—0,1240	4,062	0,000086	0,246
18	0,0200	0,01003	1,999	—0,1098	3,826	0,000149	0,494
19	0,0200	0,01503	1,999	—0,1000	3,662	0,000218	0,740
20	0,0200	0,02005	1,999	—0,0920	3,530	0,000295	0,988
21	0,0200	0,02511	1,999	—0,0835	3,389	0,000408	1,235
22	0,0200	0,03011	1,999	—0,0742	3,234	0,000583	1,477
23	0,0200	0,03513	1,999	—0,0617	3,026	0,000942	1,710
24	0,0200	0,03995	1,999	—0,0413	2,686	0,00206	1,895
AgNO ₃ и NH ₃ в 5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
25	0,0200	0,00750	2,000	—0,1125	3,872	0,000134	0,369
26	0,0200	0,01499	2,000	—0,0976	3,624	0,000238	0,738
27	0,0200	0,02505	2,000	—0,0815	3,356	0,000441	1,230
28	0,0200	0,03505	2,000	—0,0603	3,003	0,000993	1,703

в большом масштабе, были найдены следующие значения наклона в средней точке:

$$\Delta = -0,4343 \left(\frac{d\bar{n}}{d\bar{p} [NH_3]} \right)_{\bar{n}=1}$$

2 н., 22°	2 н., 30°	0,5 н., 30°	5 н., 30°	Среднее
Δ 0,784	0,787	0,783	0,798	0,788

Эти величины практически одинаковы в пределах экспериментальной ошибки. Найдено, что смещению кривой образования при изменении температуры и концентрации ионов аммония отвечает следующее уравнение:

$$p [NH_3]_{\bar{n}=1} = 3,53 - 0,010 C_{NH_3, NO_3} + 0,017 (30^\circ - t^\circ) \quad (1)$$

	2 н., 22°	2 н., 30°	0,5 н., 30°	5 н., 30°
Найдено	3,654	3,517	3,524	3,480
Вычислено	3,646	3,510	3,525	3,480

Здесь, как и в случае аминов меди (II), найденное семейство кривых позволяет сделать вывод, что происходит только чистое образование аминов металлов. Кроме того, из величины констант кислотной диссоциации аква-иона серебра (см. табл. 7, стр. 69) непосредственно следует, что образование гидроксоионов серебра невозможно.

2. Вычисление констант устойчивости

В случае, подобном рассматриваемому, где $N = 2$, абсолютно точно выполняется следующее равенство:

$$\lg K_2 = \lg k_1 k_2 = 2p [NH_3]_{\bar{n}=1}. \quad (2)$$

Кроме того, фактор рассеяния дается выражением $x = \frac{1}{\Delta} - 1$ и каждая из ступенчатых констант — уравнением (3), стр. 38. Константы для $\bar{n} = 1$ в табл. 20 вычислены по этим формулам. Остальные константы табл. 20 вычислены комбинированием значения $p[NH_3]$ при степени образования 0,5 (вместо $p[NH_3]$ в средней точке) с интерполированными значениями $p[NH_3]$ при $\bar{n} = 0,5$ и 1,5 или с соответствующими значениями \bar{n} и $p[NH_3]$, найденными экспериментально. В этом расчете применяли формулу

$$k_1 = \frac{(2 - \bar{n}) [NH_3]^2 K_2 - \bar{n}}{(\bar{n} - 1) [NH_3]}, \quad (3)$$

которая легко получается решением уравнения функции образования относительно k_1 .

Таблица 20

СТУПЕНЧАТЫЕ КОНСТАНТЫ ИОНА ДИАММИНСЕРЕБРА

\bar{n}	$p [NH_3]$	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg x$	\bar{n} (вычисл.)
2 н. раствор NH_4NO_3 при 22°					
0,500	3,959	3,38	3,93	—0,57	0,503
1,000	3,654	3,39	3,91	—0,56	1,002
1,500	3,349	3,38	3,93	—0,58	1,499
Среднее значение . .		3,39	3,92	—0,57	
2 н. раствор NH_4NO_3 при 30°					
0,247	4,051	3,16	3,87	—0,66	0,254
0,495	3,816	3,21	3,82	—0,60	0,497
0,741	3,656	3,13	3,90	—0,69	0,745
1,000	3,517	3,25	3,78	—0,57	0,997
1,236	3,385	3,23	3,80	—0,58	1,236
1,477	3,232	3,22	3,81	—0,60	1,478
1,711	3,030	3,18	3,85	—0,64	1,705
Среднее значение . .		3,20	3,83	—0,62	
0,5 н. раствор NH_4NO_3 при 30°					
0,500	3,820	3,19	3,86	—0,64	0,511
1,000	3,524	3,27	3,78	—0,56	1,002
1,500	3,217	3,26	3,79	—0,56	1,506
Среднее значение . .		3,24	3,81	—0,59	
5 н. раствор NH_4NO_3 при 30°					
0,500	3,772	3,11	3,85	—0,67	0,505
1,000	3,480	3,18	3,78	—0,60	1,000
1,500	3,186	3,13	3,83	—0,65	1,498
Среднее значение . .		3,14	3,82	—0,64	

Из величин констант, приведенных в табл. 20, можно видеть, что k_1 меньше k_2 и что отрицательный остаточный эффект,

$$R_{1,2} = \lg x^2 = \lg \frac{k_1}{k_2} - 0,60,$$

в среднем равен $-0,60 \cdot 2 = -1,20$. Используя значение наклона в средней точке $\Delta = 0,788$, автор нашел, что R_Δ равно $-1,14$. В системе с отрицательным остаточным эффектом условия неблагоприятны для расчета констант, но тем не менее видно, что вычисленные константы изменяются относительно мало. Кроме того, насколько хорошо вычисленные константы представляют экспериментальный материал, видно при сравнении значений n из первой колонки табл. 20 со значениями последней колонки, рассчитанными при использовании средних констант.

Таблица 21

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ
КОМПЛЕКСАМИ [АКВО (α_0), МОНОАММИН (α_1)
И ДИАММИН (α_2)] В 2 н. РАСТВОРЕ NH_4NO_3 ПРИ 30°
 $\lg k_1 = 3,20$, $\lg k_2 = 3,83$

$p[\text{NH}_3]$	α_0	α_1	α_2	\bar{n}
5,0	0,983	0,016	0,001	0,018
4,5	0,943	0,047	0,010	0,067
4,0	0,790	0,125	0,085	0,295
3,816	0,670	0,162	0,168	0,497
3,656	0,535	0,187	0,279	0,745
3,5	0,389	0,195	0,417	1,028
3,385	0,288	0,188	0,524	1,236
3,232	0,178	0,166	0,656	1,478
3,0	0,075	0,119	0,805	1,731
2,5	0,009	0,044	0,947	1,938
2,0	0,001	0,015	0,985	1,984

В табл. 21 приведены степени образования или доли серебра, находящегося в виде акво- (α_0), моноаммин- (α_1) и диаммин- (α_2) ионов серебра соответственно. Эти величины вычислены для ряда округленных значений $p[\text{NH}_3]$, а также для некоторых значений $p[\text{NH}_3]$, непосредственно соответствующих измеренным растворам. Для расчета использовали константы, вычисленные для 2 н. раствора нитрата аммония при 30° . Из табл. 21 видно, что в относительно широкой области количество моноаммин-

серебра только немного изменяется в зависимости от концентрации аммиака. Кроме того, в виде моноаммин-иона может находиться не более 20% серебра. Чтобы показать хорошее соответствие между экспериментом и расчетом, на экспериментальную кривую рис. 5 нанесены рассчитанные значения \bar{n} из табл. 21. Распределение индивидуальных комплексов графически представлено ниже, см. рис. 21, стр. 295.

3. Влияние температуры и среды

Бертело и Делепин [10] калориметрически определили теплоту образования диаминового комплекса: 13,3 ккал. Из этой величины автор нашел, что температурный коэффициент

$$-\frac{d \lg K_2}{dT} = 0,4343 \frac{U}{RT^2}$$

равен 0,0318 при 30° и 0,0335 при 22°, тогда как комбинация уравнений (1) и (2) дает значение 0,034 как среднее для всего интервала. Лучшего соответствия нельзя было ожидать, учитывая, что одну из использовавшихся температур (комнатная температура 22°) определяли только приблизительно. Изменение общей константы системы аминов K_2 в зависимости от температуры и концентрации нитрата аммония автор нашел из уравнения (1), используя температурный коэффициент, вычисленный на основании измерений со стеклянным электродом.

$$\lg K_2 = 7,06 - 0,020 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,034 (30^\circ - t^\circ). \quad (4)$$

Согласно этому выражению, логарифм общей константы системы аминов в разбавленном водном растворе $\lg K_2^0$ при 30° равен 7,06. Для $\lg K_2^0$ вычислены следующие значения на основе опубликованных данных (измерения с серебряным электродом и определение растворимости):

Бодлендер и Фиттинг	(1902)	7,17 (25°)	Определение растворимости	
»	(1902)	7,10 (18°)	Серебряный электрод	
Эйлер	(1903)	7,31 (16°)	»	»
Жоб	(1928)	7,56 (16°)	»	»
Бриттон	(1933)	7,13—7,18 (15°)	»	»
Бьеррум Я.	(1940)	7,06 (30°)	Стеклянный электрод	
»	(1940)	7,23 (25°)	»	»
»	(1940)	7,54 (16°)	»	»

Можно видеть, что значения Бодлендера и Фиттига при 25° и Жоба при 16° находятся в лучшем согласии с найденными автором величинами.

Что касается влияния концентрации, то представляет интерес, что устойчивость аммиачных комплексов серебра уменьшается с ростом концентрации нитрата аммония, в то время как из изменения коэффициента активности аммиака и активности воды следовало бы ожидать противоположного (см. стр. 130). При рассмотрении табл. 20 создается впечатление, будто $\lg k_1$ изменяется с температурой и концентрацией соли в несколько большей степени, чем $\lg k_2$. Пренебрегая этим и применяя среднее значение для остаточного эффекта $R_{1,2} = -1,20$, автор пришел к следующему выражению зависимости ступенчатых констант от температуры и концентрации соли в температурном интервале 22—30°:

$$\lg k_1 = 3,23 - 0,010 C_{NH_4NO_3} + 0,017 (30^\circ - t^\circ), \quad (5)$$

$$\lg k_2 = 3,83 - 0,010 C_{NH_4NO_3} + 0,017 (30^\circ - t^\circ). \quad (6)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Reychler, Ber. deutsch. chem. Ges., **28**, 555 (1895).
2. Коновалов, ЖРФХО, **30**, 367 (1898).
3. Bodländer, Fittig, Z. physik. Chem., **39**, 597 (1902).
4. Euler, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 1854; 2878 (1903).
5. Pawelka, Z. Elektrochem., **30**, 180 (1924).
6. Job P., Ann. chim., [10] **9**, 166 (1928).
7. Britton and oth., J. Chem. Soc., 1050 (1933); *ibid.*, 796 (1935); *ibid.*, 96 (1936).
8. Larsson, Z. physik. Chem., **A 169**, 207 (1934).
9. Jarry, C. R., **124**, 288 (1897).
10. Berthelot, Delépine, C. R., **129**, 326 (1899).

IV. ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АММИНОВ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И ЛИТИЯ, СОДЕРЖАЩИХ АММОНИЙНУЮ СОЛЬ

Соли щелочных и щелочноземельных металлов, за исключением солей бериллия, не проявляют способности (или только слабую) к образованию гидроксо-комплексов в аммиачном растворе *. Поэтому понижение упругости пара аммиака над водным аммиачным раствором, которое вызывается присутствием солей лития и магния (в противоположность, например, солям калия и бария) ** позволяет предположить образование амминов в растворах. Однако условия образования довольно сложны, так как химическое взаимодействие здесь сопровождается физическим. В то время как образование аммина приводит к понижению упругости пара аммиака, добавление электролита будет увеличивать более или менее резко выраженный эффект высаливания аммиака. На основании измерений Гауса, Абега и Ризенфельда ниже приведены величины относительного изменения упругости пара

$$\frac{\Delta t_{\text{NH}_3}}{C_{\text{соли}}} = \frac{1}{C_{\text{соли}}} \cdot \frac{t_{\text{NH}_3} - t_{\text{NH}_3}^0}{t_{\text{NH}_3}^0},$$

вызванного различными солями в 1 н. растворе аммиака при 25° (t_{NH_3} равен упругости пара аммиака над растворами с концентрацией соли $C_{\text{соли}}$, $t_{\text{NH}_3}^0$ — с концентрацией соли, равной нулю).

LiCl	LiBr	LiJ	LiOH
+ 0,04	— 0,02	— 0,06	+ 0,17
NaCl	NaBr	NaJ	NaOH
+ 0,13	+ 0,07	+ 0,01	+ 0,24
KCl	KBr	KJ	KOH
+ 0,14	+ 0,10	+ 0,06	+ 0,30
MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
— 0,37	— 0,14	— 0,05	0,00

* Это видно, например, из констант кислотной диссоциации аква-ионов кальция и магния, приведенных в табл. 7, на стр. 68.

** См., в частности, [1].

Для солей щелочных металлов данные взяты из измерений Абега и Ризенфельда в 0,5 М растворе соли, а для солей щелочноземельных металлов — из измерений Гаусса в 0,4 М растворе соли. Можно видеть, что эффект высаливания сильно увеличивается с уменьшением размера аниона и особенно велик у иона гидроксила. Заслуживает внимания хорошо согласующийся с ожидаемыми результатами факт, что влияние соли, понижающее и повышающее упругость пара, по-видимому, представляет собой почти аддитивную сумму воздействия анионов и катионов. Нельзя решить заранее, обусловлено ли наблюдаемое уменьшение упругости пара исключительно связыванием аммиака катионами, или анионы тоже в какой-то степени связывают аммиак. Рассмотрим, однако, следующие факты: 1) у самых небольших анионов с самой большой плотностью зарядов наблюдается наибольший эффект высаливания; 2) анионы в целом имеют низкую плотность зарядов*; 3) по сравнению с водой у аммиака особенно малое сродство к анионам [2]. Значит, казалось бы обоснованным предположить, что причину пониженной упругости пара следует искать исключительно в образовании амминов металлов. Что касается остальных факторов, то выбранным здесь методом автоматически вводится поправка на возможное образование малого количества амминов анионов, а именно: устанавливают наличие амминов сравнением состояния растворов солей одного типа, в которых число связанных молекул аммиака известно заранее (см. стр. 143).

Образование амминов можно также определять по результатам определения точки замерзания. Лозан [3] применил этот метод и наблюдал явно выраженные признаки образования амминов в аммиачных растворах лития и магния. Но он не смог, подобно Гаусу, Абегу и Ризенфельду, сделать заключение относительно состава амминов, присутствующих в растворе. Фредхольм использовал для этой цели определение поглощения света [4]. Но особенно обстоятельно он исследовал аммиачные растворы магния, проводя опыты по распределению ионов путем измерения упругости пара и определения растворимости [5]. Этими методами он смог доказать, что моноамминовый комплекс существует в растворе в основном при ~ 1 н. концентрации аммиака. Фредхольм определил константу равновесия для реакции между этим комплексом и аква-ионом магния, но не исследовал образование комплексов при концентрациях аммиака

* На основании ионных радиусов, рассчитанных Полингом, вычислены следующие значения плотности заряда ионов галоидов: F^- 0,54; Cl^- 0,30; Br^- 0,26; I^- 0,21. Для сравнения можно отметить, что у иона лития плотность заряда 2,78, а у иона калия 0,57 (см. также стр. 91).

более 1 н. Измерениями со стеклянным электродом в данной работе можно было показать, что образование аминов происходит ступенчато с увеличением концентрации аммиака и заканчивается образованием гексамминового комплекса магния в концентрированном водном растворе аммиака. Аналогично ступенчатое образование комплекса было обнаружено в аммиачных растворах кальция и лития, хотя оно не начиналось до тех пор, пока не были достигнуты большие концентрации аммиака. Следовательно, образование комплекса в этом случае не могло происходить по всем стадиям вплоть до координационно насыщенного комплекса.

1. Метод расчета, применяемый в случае образования аминов при высоких концентрациях аммиака

При малых концентрациях аммиака ошибку, вызываемую высаливанием аммиака, можно весьма приблизительно исключить применением среды с высокой и постоянной концентрацией нейтральной соли. Это труднее сделать в случае высоких концентраций аммиака, когда даже незначительная ошибка в определении концентрации свободного аммиака сильно сказывается на величине \bar{n} . Однако при работе с растворами 2 н. по отношению к нитрату аммония можно значительно уменьшить ошибку, вызванную высаливанием. Поправка на высаливание была введена следующим образом: пусть $g[\text{NH}_3]$ — величина, которую вместо концентрации аммиака вычисляют по формуле

$$E - E_{\text{ст.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{g[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}}, \quad (1)$$

где E и $E_{\text{ст.}}$ — потенциал, измеренный по сравнению со стандартным раствором с малой концентрацией аммиака. Затем было принято, что эта величина выражается формулой

$$g[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3](f_g + h \cdot \Delta C_{\text{соли}}), \quad (2)$$

где f_g — фактор отклонения, при помощи которого вводится поправка на изменение концентрации аммиака в рассматриваемой среде, h — фактор высаливания и $\Delta C_{\text{соли}}$ — концентрация дополнительно добавленной соли металла. При концентрации аммиака меньше 1 н., $f_g = 1$ и $g[\text{NH}_3]$ равна концентрации свободного аммиака при условии, что $\Delta C_{\text{соли}}$ достаточно мала. При высоких концентрациях аммиака и высоких концентрациях комплексообразующей соли f_g представляет собой ту часть

общего фактора отклонения, которая определяется самим аммиаком, в то время как $h \cdot \Delta C_{\text{соли}}$ — часть, обусловленная концентрацией добавленной соли. Преимущество высокой концентрации нитрата аммония видно из того факта, что она способствует нивелированию различий между солями таким образом, что для h с большим приближением можно принять одно значение для всех солей одного типа. Так как всегда можно считать высаливание приблизительно пропорциональным концентрации соли в пределах небольшого интервала концентраций, то это избавляет вообще от применения более или менее эмпирической формулы для эффекта высаливания, т. е. экспоненциальной формулы Сеченова или формулы Яна*.

Если представить уравнение (2) в следующей форме:

$$[\text{NH}_3] = \frac{g [\text{NH}_3]}{f_g} - \frac{h \cdot \Delta C_{\text{соли}} \cdot [\text{NH}_3]}{f_g} \quad (3)$$

и ввести в выражение

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{\Delta C_{\text{соли}}}, \quad (4)$$

то \bar{n} можно записать в виде суммы двух величин

$$\bar{n} = \bar{n}' + \Delta \bar{n}, \quad (5)$$

где

$$\bar{n}' = \frac{C_{\text{NH}_3} - \frac{g [\text{NH}_3]}{f_g}}{\Delta C_{\text{соли}}} \quad (6)$$

и

$$\Delta \bar{n} = \frac{h \cdot [\text{NH}_3]}{f_g}. \quad (7)$$

\bar{n}' определяют экспериментально, так как f_g можно установить непосредственно из измерений концентрированных растворов аммиака, 2 н. относительно нитрата аммония, при помощи стеклянного электрода. Наоборот, $\Delta \bar{n}'$, посредством которой вводится поправка на эффект высаливания, можно получить из результатов опытов лишь косвенным путем. В данных измерениях $\Delta \bar{n}$ определяли отчасти в растворах солей калия и бария, способность которых связывать аммиак была бесконечно малой, и частично в растворах солей серебра и меди, где заранее было известно число молекул аммиака, связанных катионом.

* Литературу см. в [6].

2. $g[\text{NH}_3]$ — функция и активность аммиака

В табл. 22 приведены некоторые результаты измерений при помощи стеклянного электрода в 2 н. растворах нитрата аммония при высоких концентрациях аммиака. Измерения проводили при комнатной температуре ($\sim 22,5^\circ$) по сравнению со

Таблица 22

РАЗЛИЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $p[\text{NH}_3]$ -ФУНКЦИИ В 2 Н. РАСТВОРЕ NH_4NO_3 ПРИ $22,5^\circ$

№	$[\text{NH}_3]$	$p[\text{NH}_3]$	$E - E^0$	$pg[\text{NH}_3]$	$\lg f_g$	$\lg f_{\text{NH}_3}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$pa[\text{NH}_3]$
1	1,010	-0,004	0,0002	-0,003	-0,001	0,008	-0,007	-0,019
2	1,270	-0,104	0,0063	-0,108	0,004	0,013	-0,008	-0,125
3	1,517	-0,181	0,0110	-0,188	0,007	0,018	-0,010	-0,209
4	2,018	-0,305	0,0189	-0,323	0,018	0,030	-0,013	-0,348
5	2,540	-0,405	0,0254	-0,433	0,028	0,045	-0,019	-0,469
6	3,790	-0,579	0,0371	-0,633	0,054	0,080	-0,034	-0,693
7	4,845	-0,685	0,0450	-0,768	0,083	0,111	-0,048	-0,844
8	7,45	-0,872	0,0614	-1,048	0,176	0,191	-0,086	-1,149
9	7,58	-0,880	0,0621	-1,060	0,180	0,194	-0,087	-1,161
10	10,57	-1,024	0,0788	-1,345	0,321	0,301	-0,137	-1,462

стандартными растворами, которые были тоже 2 н. по отношению к нитрату аммония, но имели концентрацию аммиака менее чем 1 н. В четвертой колонке таблицы разность $E - E^0$ представляет собой потенциал концентрированного раствора аммиака относительно раствора аммиака с активностью, равной 1. При измерениях по сравнению со стандартным раствором с малой концентрацией аммиака эта величина при $22,5^\circ$ выражается формулой

$$E - E^0 = E - E_{\text{ст.}} + 0,0586 p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$$

В пятой колонке даны

$$pg[\text{NH}_3] = \frac{E - E^0}{0,0586},$$

а в шестой — разность между $p[\text{NH}_3]$ и $pg[\text{NH}_3]$:

$$\lg f_g = \lg g[\text{NH}_3] - \lg [\text{NH}_3].$$

$\lg f_{\text{NH}_3}$ (в седьмой) и $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ (в восьмой колонках) — логарифмы коэффициентов активности аммиака и активности воды, соответственно, вычисленные из полученных Перманом

величин упругости пара [7]* для данных концентраций аммиака в чистом водном растворе. Можно видеть, что $\lg f_{\text{NH}_3}$ начинает отклоняться от нуля** несколько ранее, чем соответствующая функция $\lg f_g$ при измерениях со стеклянным электродом, но обе эти функции в остальных случаях согласуются одна с другой довольно хорошо до самых высоких концентраций аммиака. Поэтому стеклянный электрод в 2 н. растворе нитрата аммония, по-видимому, функционирует главным образом как аммиачный электрод, который при высоких концентрациях аммиака измеряет активность аммиака вместо концентрации. Это наблюдалось не только в случае двух цилиндрических электродов, которые применяли во всех измерениях, выполненных с концентрированными растворами аммиака, но также и при использовании шарикового электрода, о котором упоминалось на стр. 122 (если не учитывать небольшие различия)***.

Если принять, по определению, коэффициент активности аммиака и активность воды в чистом 2 н. растворе нитрата аммония за единицу и обозначать эти величины для данной среды через f'_{NH_3} и $a'_{\text{H}_2\text{O}}$ (в отличие от f_{NH_3} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в чистой воде), то для ступенчатой константы в 2 н. растворе нитрата аммония получим выражение

$$k_n = \frac{[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]}{[\text{Me}(\text{NH}_3)_{n-1}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{a'_{\text{H}_2\text{O}}}{f'_{\text{NH}_3}}. \quad (8)$$

В соответствии с этим уравнением в случае образования аммина при высоких концентрациях аммиака определяют не $p[\text{NH}_3]$, а другую величину — $pa[\text{NH}_3]$, которая определяется формулой

$$pa[\text{NH}_3] = -\lg \left([\text{NH}_3] \cdot \frac{f'_{\text{NH}_3}}{a'_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (9)$$

* См. также [II, стр. 12]. В расчетах использовали значения упругости пара, интерполированные по данным Пермана для 25°.

** Литература о применимости закона Генри при малых концентрациях аммиака приведена в [8].

*** В то время как результаты измерений двух цилиндрических электродов совпадали почти полностью вплоть до высоких концентраций аммиака в 2 н. растворе нитрата аммония, при измерениях с шариковым электродом наблюдались отклонения от величин $(E - E^0)$, полученных с цилиндрическими электродами на ~ 1 мв в 4 н. растворе аммиака и на ~ 3 мв в 7 н. растворе аммиака (т. е. при pH 10.3). Однако при более высоких концентрациях аммиака, вероятно, можно обнаружить различие также между показаниями цилиндрических электродов, но далее этот случай автором не был изучен (ср. [9]).

Целесообразно предположить, что коэффициент активности аммиака и активность воды в воде и 2 н. растворе нитрата аммония изменяются в соответствии с концентрацией аммиака. Вычисление значений $p\alpha[\text{NH}_3]$, представленных в последней колонке табл. 22, основано на этом предположении *. При изучении образования аминов металлов в аммиачном растворе

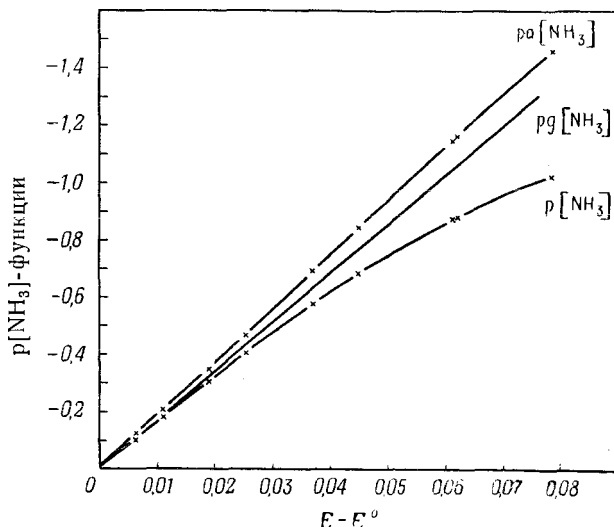


Рис. 6. Зависимость различных значений $p[\text{NH}_3]$ -функции от потенциала $E - E^0$, измеряемого со стеклянным электродом в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22,5^\circ$ в случае концентраций аммиака, превышающих 1.

важно уметь рассчитывать $p[\text{NH}_3]$, а также $p\alpha[\text{NH}_3]$ на основании значений потенциалов, измеренных со стеклянным электродом. С этой целью на рис. 6 графически представлены данные табл. 22, которые позволяют непосредственно определять рассматриваемые функции из разности потенциалов $E - E^0$, полученных с использованием цилиндрических электродов.

3. Определение солевой поправки $\Delta \bar{l}$

Солевую поправку для 2 н. раствора нитрата аммония определяли измерением потенциала исследуемых растворов соли

* То, что только незначительная ошибка допускается при этом предположении — по крайней мере если включаются растворы хлорида аммония, — ясно видно из измерений Пермана [10], Белла и Фейлда [11], Шеффера и Вийса [8], Вейца и Штамма [12].

металла по сравнению со стандартными растворами с той же концентрацией аммиака и аммонийной соли. При этом предполагали, что небольшая разность потенциалов для таких растворов может быть измерена с относительно более высокой точностью, чем разность потенциалов для растворов, сильно отличающихся по концентрации аммиака.

Результаты измерений приведены в табл. 23. В четвертой колонке дана непосредственно измеренная разность потенциалов $\Delta\epsilon$ (мв), обусловленная (так как измеряемый и стандартный растворы имеют одинаковую концентрацию аммиака) лишь солью, концентрация которой приведена во второй колонке. В седьмой колонке указана кажущаяся концентрация аммиака в растворе $[\text{NH}_3]' = g[\text{NH}_3]/g$, найденная из $\Delta\epsilon$ и общей концентрации аммиака. Вычисление этой величины было выполнено графически с помощью рис. 6 и $E - E^0$ и $p[\text{NH}_3]'$ (пятая и шестая колонки) в качестве промежуточных звеньев. В следующих колонках представлены \bar{n}' , кажущиеся значения \bar{n} раствора, и солевая поправка $\Delta\bar{n} = \bar{n} - \bar{n}'$, вычисленная из значений \bar{n} девятой колонки.

Величины \bar{n} для растворов нитрата меди (II) вычислены на основании ранее проведенных автором исследований равновесий между ионами тетрамина и пентамина меди (II) *. Наконец, в последней колонке таблицы указаны значения $p\alpha[\text{NH}_3]$, соответствующие полученным величинам $E - E^0$ (пятая колонка).

На рис. 7 рассчитанные величины солевой поправки приведены в виде функции $p\alpha[\text{NH}_3]$. Полная кривая вычислена по теоретическому уравнению (7), причем принято, что фактор высаливания равен 0,14. Из рисунка видно, что поправка, соответствующая этой величине фактора высаливания, будучи весьма малой в 0,5 н. растворе аммиака, быстро растет с концентрацией аммиака от 1 до 10 н., достигая почти постоянного значения. Можно видеть, что экспериментальные точки, за исключением нитрата меди (II), по-видимому, вполне хорошо ложатся вблизи теоретической кривой. Большие отклонения экспериментальных точек для случая растворов нитрата меди (II) (для которых значения функции образования известны с самой большой точностью) объясняются тем, что здесь $\Delta\bar{n}$ определяется как малая разница между довольно большими величинами. Кроме того, большое значение рассматриваемых измерений состоит в том, что они подтверждают пред-

* См. [II, стр. 18].

Таблица 23

СОЛЕВАЯ ПОПРАВКА $\Delta \bar{n}$ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ В 2 н. РАСТВОРЕ NH_4NO_3 ПРИ 22,5°

№	$\Delta C_{\text{соли}}$	C_{NH_3}	$\Delta \varepsilon$	$E - E^0$	$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	\bar{n}	$\Delta \bar{n}$	$p\alpha[\text{NH}_3]$
$\text{KCl} : \Delta C_{\text{соли}} = C_{\text{KCl}}$										
1	0,250	1,010	1,0	-0,0012	-0,020	1,046	-0,14	0	0,14	-0,03
2	0,500	1,010	2,0	-0,0022	-0,036	1,086	-0,15	0	0,15	-0,05
3	0,250	2,384	1,0	-0,0244	-0,393	2,472	-0,35	0	0,35	-0,45
4	0,501	2,384	1,9	-0,0253	-0,407	2,553	-0,34	0	0,34	-0,47
5	0,250	7,45	0,9	-0,0623	-0,882	7,62	-0,68	0	0,68	-1,17
6	0,501	7,45	1,8	-0,0632	-0,892	7,80	-0,70	0	0,70	-1,18
$\text{BaCl}_2 : \Delta C_{\text{соли}} = C_{\text{BaCl}_2}$										
7	0,050	0,509	0,0	0,0172	0,293	0,509	0	0	0	0,29
8	0,100	0,509	0,0	0,0172	0,293	0,509	0	0	0	0,29
9	0,130	7,58	0,4	-0,0625	-0,883	7,64	-0,46	0	0,46	-1,17
$\text{AgNO}_3 : \Delta C_{\text{соли}} = C_{\text{AgNO}_3}$										
10	0,250	2,384	-5,6	-0,0178	-0,289	1,945	1,75	2	0,25	-0,33
11	0,500	2,384	-13,4	-0,0100	-0,165	1,462	1,84	2	0,16	-0,19
12	0,498	7,45	-3,6	-0,0578	-0,837	6,87	1,16	2	0,84	-1,08
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \Delta C_{\text{соли}} = C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$										
13	0,125	2,384	-7,6	-0,0158	-0,260	1,820	4,51	4,40	-0,11	-0,29
14	0,251	2,384	-16,5	-0,0069	-0,116	1,306	4,29	4,31	0,02	-0,13
15	0,125	7,45	-2,7	-0,0587	-0,840	6,98	3,76	4,75	0,99	-1,10
16	0,251	7,45	-5,2	-0,0562	-0,816	6,55	3,59	4,79	1,20	-1,05
17	0,503	7,45	-11,7	-0,0497	-0,743	5,53	3,82	4,81	0,99	-0,93

положения относительно ионов калия, бария и серебра. По крайней мере показано, что 1) ионы калия и бария в пределах интервала концентраций, доступных измерению (концентрации аммиака вплоть до 10 н.), связывают лишь очень малые количества аммиака (менее 0,5 моля на ион металла); 2) ион

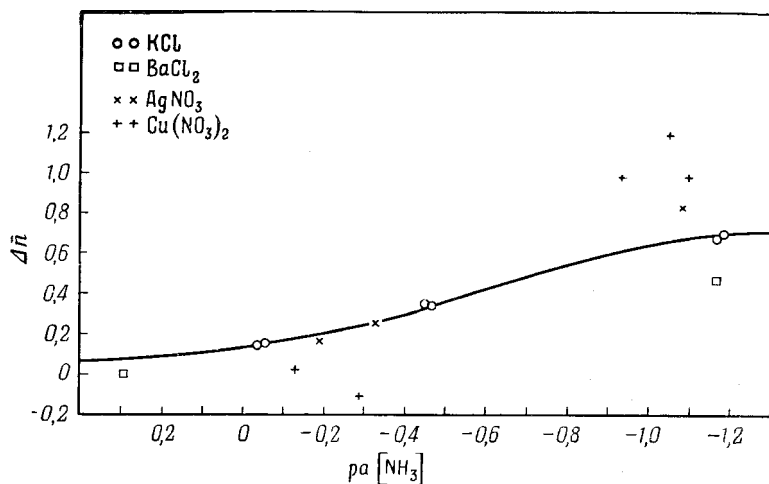


Рис. 7. Солевая поправка ($\Delta \bar{n}$) для различных солей как функция $pa [NH_3]$ в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22,5^\circ$. Кривая вычислена для фактора высаливания $h = 0,14$.

серебра при тех же условиях (если он вообще может связывать более чем две молекулы аммиака) все же присутствует главным образом в виде диаминового комплекса.

4. Измерения в аммиачных растворах солей магния, кальция и лития. Порядок величин соответствующих констант устойчивости

Результаты измерений, выполненных с солями магния, кальция и лития, приведены в табл. 24—26. Концентрацию соли металла (первая колонка) устанавливали титрованием хлорида в применяемых стандартных растворах хлоридов металлов. Относительно приготовления и измерения рассматриваемых растворов никаких особых замечаний не требуется. При высоких концентрациях аммиака — как и при определении солевой поправки — измеряли разность потенциалов $\Delta \epsilon$ (мв) по сравнению со стандартными растворами, имеющими ту же концентрацию аммиака, что и измеряемые растворы. В случае малых

Таблица 24

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ МАГНИЯ
 MgCl_2 в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $\sim 22,5^\circ$

№	C_{Mg}	C_{NH_3}	$p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$	$E - E_{\text{ст.}}$	$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	$pa[\text{NH}_3]$	$\Delta \bar{n}$	\bar{n}
1	0,1037	0,1000	2,298	0,0727	1,057	0,0877	0,119	1,06	0,01	0,13
2	0,1037	0,1993	2,298	0,0901	0,760	0,1738	0,246	0,76	0,02	0,26
3	0,2610	0,2505	2,298	0,0918	0,731	0,1858	0,248	0,73	0,02	0,27
4	0,2610	0,509	2,298	0,1100	0,421	0,379	0,498	0,42	0,05	0,55
5	0,2610	1,014	2,298	0,1279	0,115	0,767	0,947	0,10	0,10	1,05
			$\Delta \varepsilon$	$E - E^0$						
6	0,2610	2,420	-6,8	0,0172	-0,279	1,901	1,99	-0,32	0,25	2,24
7	0,247	3,790	-6,3	0,0308	-0,487	3,069	2,92	-0,57	0,40	3,32
8	0,492	4,845	-11,0	0,0340	-0,531	3,397	2,94	-0,63	0,44	3,38
9	0,247	4,845	-5,5	0,0395	-0,610	4,074	3,12	-0,74	0,50	3,62
10	0,1232	4,845	-2,9	0,0421	-0,645	4,416	3,48	-0,79	0,53	4,01
11	0,494	7,45	-11,9	0,0495	-0,739	5,48	3,98	-0,93	0,60	4,58
12	0,247	7,45	-6,1	0,0553	-0,806	6,40	4,27	-1,04	0,66	4,93
13	0,1232	7,45	-3,2	0,0582	-0,840	6,92	4,32	-1,09	0,68	5,00
14	0,247	7,58	-5,4	0,0567	-0,822	6,64	3,82	-1,06	0,67	4,49
15	0,247	10,57	-5,9	0,0729	-0,979	9,53	4,22	-1,36	0,71	4,93
16	0,247	10,57	-5,2	0,0735	-0,983	9,62	3,86	-1,37	0,71	4,57

Таблица 25

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ КАЛЬЦИЯ
 CaCl_2 в 2 н. растворе NH_4NO_3 при 23°

№	C_{Ca}	C_{NH_3}	$p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$	$E - E_{\text{ст.}}$	$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	$pa[\text{NH}_3]$	$\Delta \bar{n}$	\bar{n}
1	0,217	0,0993	1,001	-0,0027	1,047	0,0897	0,044	1,05	0,01	0,05
2	0,217	0,1991	1,001	0,0154	0,739	0,1824	0,077	0,74	0,02	0,10
3	0,434	0,4975	1,001	0,0366	0,377	0,4197	0,179	0,37	0,05	0,23
4	0,434	0,9975	1,001	0,0547	0,069	0,853	0,333	0,05	0,11	0,44
			$\Delta \varepsilon$	$E - E^0$						
5	0,434	2,496	-4,5	0,0203	-0,327	2,123	0,86	-0,37	0,28	1,14
6	0,651	4,33	-7,6	0,0338	-0,530	3,39	1,45	-0,63	0,44	1,89
7	0,434	4,33	-5,0	0,0364	-0,567	3,69	1,47	-0,68	0,47	1,94
8	1,085	7,21	-14,3	0,0457	-0,695	4,96	2,07	-0,86	0,57	2,64
9	0,434	7,21	-5,2	0,0548	-0,800	6,31	2,07	-1,03	0,66	2,73
10	0,451	9,36	-5,7	0,0661	-0,919	8,30	2,36	-1,24	0,71	3,07

Таблица 26

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ ЛИТИЯ
LiCl в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $\sim 22,5^\circ$

№	C_{Li}	C_{NH_3}	$p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$	$E - E_{\text{ст.}}$	$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	$pa[\text{NH}_3]$	$\Delta \bar{n}$	\bar{n}
1	0,490	0,509	2,298	0,1145	0,347	0,450	0,120	0,34	0,06	0,18
2	0,245	0,509	2,298	0,1157	0,327	0,471	0,155	0,32	0,06	0,215
3	0,490	1,014	2,298	0,1325	0,041	0,910	0,212	0,03	0,12	0,32
			$\Delta \varepsilon$	$E - E^0$						
4	0,490	2,420	—3,3	0,0207	—0,334	2,158	0,53	—0,38	0,29	0,82
5	0,592	4,33	—3,8	0,0376	—0,584	3,84	0,83	—0,70	0,48	1,31
6	0,980	7,42	—6,3	0,0547	—0,800	6,31	1,13	—1,02	0,65	1,78
7	0,490	7,42	—2,8	0,0582	—0,839	6,90	1,06	—1,09	0,68	1,74
8	0,490	7,45	—3,8	0,0576	—0,831	6,78	1,37	—1,08	0,68	2,05
9	0,488	10,57	—3,2	0,0756	—1,001	10,02	1,13	—1,41	0,71	1,84
10	0,488	10,57	—3,8	0,0750	—0,997	9,93	1,31	—1,40	0,71	2,02

концентраций аммиака потенциал измеряли обычным способом по сравнению со стандартным раствором с малой концентрацией аммиака. В восьмой колонке приведены найденные значения \bar{n}' , а в девятой — $pa[\text{NH}_3]$. Эту величину, которую при высоких концентрациях аммиака получали графически из $E - E^0$ на рис. 6, при малых концентрациях аммиака считали равной $p[\text{NH}_3]'$ без поправки на коэффициент активности аммиака и активность воды (здесь поправка совсем незначительна). Действительно, $pa[\text{NH}_3]$ следовало вычислять из «истинной» концентрации аммиака, которая меньше «кажущейся»

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]' - \Delta \bar{n} \cdot \Delta C_{\text{соли}}.$$

Однако сама концентрация добавляемой соли увеличивает действие аммиака, фактически присутствующего, и это, вероятно, оправдывает вычисление $pa[\text{NH}_3]$ использованным здесь способом. Исправленные значения функции образования вычисляют при помощи солевой поправки, приведенной в предпоследней колонке. Отдельные солевые поправки определяют графически из теоретического выражения, считая фактор высаливания h равным 0,14, т. е. с помощью кривой на рис. 7.

На рис. 8 графически представлена экспериментальная зависимость \bar{n} от $pa[\text{NH}_3]$ — фактора, определяющего образование аминов. Все приведенные кривые имеют статистический наклон. Их вычисляли, используя уравнение (19), стр. 34 при

этом подставляли величину (или величины) N , для которой рассчитанная кривая лучше всего отвечает экспериментальным точкам при малых концентрациях аммиака. Из рисунка видно, что образование аминов в аммиачных растворах магния, очевидно, заканчивается образованием гексамминового комплекса, в то время как в случае соответствующих растворов кальция и лития нельзя с уверенностью говорить о составе координационно насыщенного аминового комплекса. Экстраполяция при

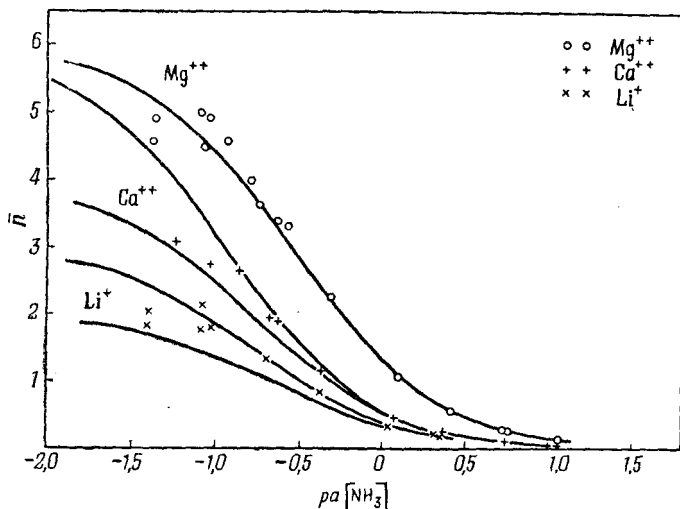


Рис. 8. Кривые образования аминов магния, кальция и лития в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22-23^\circ$.

помощи статистических кривых, по-видимому, показывает, что ион лития, в пределах экспериментальной ошибки, может связывать две или три, а ион кальция четыре или шесть молекул аммиака. Дальнейшее обсуждение степени и характера образования данных аминов см. на стр. 89 в теоретической части этой книги.

В табл. 27 показан порядок величин ступенчатых констант устойчивости, вычисленных в предположении, что ионы магния и кальция связывают максимально шесть, а ион лития — три молекулы аммиака. Статистические кривые рис. 8 использовали в качестве основы для расчетов.

На основании констант устойчивости из табл. 27 можно рассчитать распределение аммиака между различными комплексными ионами магния, кальция и лития при всех концентрациях аммиака. Результаты этих вычислений приведены в табл. 28

Таблица 27

ПОРЯДОК ВЕЛИЧИН КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ В 2 н. РАСТВОРЕ
НИТРАТА АММОНИЯ ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО ПРИ 23°

	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_4$	$\lg k_5$	$\lg k_6$	$\lg K_N$
$Mg^{++} + 6NH_3$	0,23	-0,15	-0,42	-0,7	-0,95	-1,3	-3,3
$Ca^{++} + 6NH_3$	-0,2	-0,6	-0,8	-1,1	-1,3	-1,7	-5,7
$Li^+ + 3NH_3$	-0,3	-0,8	-1,3				-2,4

Таблица 28

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАКА МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ИОНАМИ МАГНИЯ,
КАЛЬЦИЯ И ЛИТИЯ В 1 И 10 н. ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АММИАКА

$[NH_3]$	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	\bar{n}
$Mg^{++} \begin{cases} 1 \\ 10 \end{cases}$	0,224 0,0000036	0,381 0,00015	0,269 0,003	0,102 0,026	0,021 0,136	0,002 0,384	0 0,450	1,32 5,25
$Ca^{++} \begin{cases} 1 \\ 10 \end{cases}$	0,528 0,00032	0,356 0,005	0,101 0,039	0,015 0,146	0,001 0,306	0 0,343	0 0,160	0,608 4,42
$Li^+ \begin{cases} 1 \\ 10 \end{cases}$	0,642 0,008	0,308 0,097	0,049 0,386	0,002 0,509				0,41 2,40

для $pa[NH_3] = 0$ и для $pa[NH_3] = 1,4$, т. е. для 1 н. и 10 н. растворов аммиака. График, показывающий распределение комплексов магния, помещен на рис. 21, стр. 295.

5. Определение растворимости β-нафталинсульфоната магния

Ранее Фредхольм [13] сделал несколько опытов по определению растворимости β-нафталинсульфоната магния, но лишь при малых концентрациях аммиака. Чтобы подтвердить образование аминов, обнаруженное при измерениях со стеклянным электродом, автор расширил эти определения растворимости, включив в опыты также концентрированные растворы аммиака.

В табл. 29 представлены результаты определения растворимости в 2 н. растворе нитрата аммония при 30°. Применяемую соль магния готовили из неоднократно перекристаллизованного β-нафталинсульфоната натрия путем осаждения эквивалентным количеством хлорида магния. Важно еще отметить, что концен-

Таблица 29

РАСТВОРИМОСТЬ β -НАФТАЛИНСУЛЬФОНАТА МАГНИЯ
В 2 н. РАСТВОРЕ NH_4NO_3 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ
АММИАКА И 30°

C_{NH_3}	0	2,8	5,5	8,2	9,6
$C_{\text{Mg}^{++}}$	0,014	0,031	0,058	0,086	0,098

трацию магния в насыщенных растворах определяли методом с 8-оксихинолином в соответствии с указаниями Фредхольма [14].

При 10 н. концентрации аммиака концентрация аква-ионов магния, согласно табл. 29, в $3,6 \cdot 10^{-6}$ раз меньше, чем при концентрации аммиака, равной нулю. Так как β -нафталинсульфонат магния диссоциирует на три иона, растворимость должна увеличиться, согласно этому, в $\sqrt[3]{0,28 \cdot 10^6}$, т. е. в 65 раз. Экспериментально найденное увеличение растворимости много меньше — только приблизительно в 10 раз, — это подтверждает, что увеличение растворимости не может дать ступень на кривой образования аммина даже при малых концентрациях аммиака. Поэтому на основании своих опытов по определению растворимости различных умеренно растворимых солей магния Фредхольм вычислил следующие средние значения для $\lg k_1$ при 18°: 0,02 в случае β -нафталинсульфоната магния, —0,13 в случае коричненокислого магния и, наконец, —0,66 для оксалата магния. Рассчитанные константы во всех случаях меньше, чем ожидаемые, не только согласно измерениям автора со стеклянным электродом, но также в соответствии с измерениями Фредхольма упругости пара аммиака [15]. То, что величины, вычисленные из данных измерения с оксалатом магния, тоже слишком низки, Фредхольм объясняет образованием комплексов оксалата магния. Подобное объяснение едва ли применимо к β -нафталинсульфонату магния (соли сульфоновой кислоты обычно сильно диссоциированы). Поэтому разумнее (хотя и вопреки некоторым фактам*) предположить, что слишком малое увеличение растворимости, наблюдаемое в случае β -нафталинсульфоната магния**, обуславливается главным образом сильным эффектом высаливания аммиака***.

* Согласно Фредхольму (см. [15] стр. 232), растворимость β -нафталинсульфоната бария вообще незначительно изменяется с концентрацией аммиака.

** Наблюдаемое увеличение растворимости обуславливается приблизительно тем, что следовало ожидать для β -нафталинсульфоната кальция, согласно измерениям при помощи стеклянного электрода. Это видно из табл. 28.

*** Ср. [16]. См. также стр. 273 в данной книге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaus, Z. anorg. Chem., **25**, 236 (1900); Abegg R., Riesenfeld H., Z. physik. Chem., **40**, 84 (1902); Z. physik. Chem., **45**, 461 (1903); Dawson, McCrae, J. Chem. Soc., **79**, 1069 (1901).
2. Lindhard, Stephan, Z. physik. Chem., **A 167**, 99 (1933).
3. Losan J., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 459 (1925).
4. Fredholm, Svensk Kem. Tidsskr., **44**, 44 (1932).
5. Fredholm, Z. anorg. Chem., **217**, 203 (1934); *ibid.*, **218**, 169, 225, 235 (1934).
6. Fredholm, Z. anorg. Chem., **218**, 177 (1934).
7. Perman, J. Chem. Soc., **83**, 1168 (1903).
8. Scheffer, de Wijs, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 658 (1925).
9. McInnes, Belcher, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3321 (1931).
10. Perman, J. Chem. Soc., **81**, 486 (1902).
11. Bell, Feild, J. Am. Chem. Soc., **33**, 940 (1911).
12. Weitz, Stamm, Z. Elektrochem., **31**, 546 (1925).
13. Fredholm, Z. anorg. Chem., **218**, 225 (1934).
14. Fredholm, Svensk Kem. Tidsskr., **44**, 79 (1932).
15. Fredholm, Z. anorg. Chem., **218**, 176 (1934).
16. Guyer, Bieler, Orelli, Helv. chim. Acta, **23**, 28 (1940).

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНОВ ТЕТРАММИНЦИНКА И ГЕКСАММИНКАДМИЯ

Самые ранние исследования образования амминов в аммиачных растворах цинка и кадмия, а также образования ионов амминов металлов вообще относятся к рубежу двух столетий. Это было в то время, когда Коновалов [1] и Гаус [2], а также Досон и Мак-Крей [3] измерением упругостей пара аммиака и опытами по распределению смогли показать, что тетраамминовый комплекс преобладает в аммиачных растворах как цинка, так и кадмия. Эйлер [4] изучал устойчивость комплексов путем измерения с металлическим электродом. Вычисленная из его данных общая константа устойчивости системы комплексов K_4 равна почти $10^{9.6}$ и 10^7 для комплекса цинка и кадмия соответственно (см. стр. 168). В противоположность Эйлеру, который исследовал аммиачные растворы сульфата, Бонсдорф [5] нашел, что в случае аммиачных растворов гидроокиси цинка в растворе преобладают триамминовые комплексы. Это происходит, возможно, потому, что данные триамминовые комплексы существуют в сильнощелочном растворе в виде моногидроксо-ионов. В аммиачных растворах гидроокиси кадмия, согласно Бонсдорфу, имеется тетраамминовый комплекс.

В более поздней работе Вийс [6] изучала кривые образования тетраамминовых соединений ионов цинка и кадмия путем измерения упругостей пара аммиака над раствором, содержащим аммоний. Вийс предполагает, что тетраамминовые комплексы образуются лишь через диамминовые комплексы. Но несмотря на ошибку в этом предположении, результаты измерений Вийс (см. стр. 168) отлично согласуются с измерениями при помощи стеклянного электрода, проведенными в данной работе. Все, кто ранее занимался исследованием аммиачных растворов цинка и кадмия, установили, что образование амминов заканчивается на тетраамминовом комплексе*. Это справедливо для аммиачных растворов цинка, но не для аммиачных растворов кадмия. В случае кадмия, согласно результатам измерений данного ис-

* Вопреки этому Дамашун [7] без всяких оснований полагает, что гексамминовые комплексы были обнаружены в аммиачных растворах как цинка, так и кадмия.

следования, имеется сравнительно широкая область существования тетраамминового комплекса, но образование амминов не прекращается до тех пор, пока не образуется гексамминовый комплекс в концентрированных водных растворах аммиака. Кроме того, большое различие между системами комплексов цинка и кадмия заключается в том, что у комплексов цинка кривая образования, отвечающая отрицательному остаточному эффекту, очень крутая, в то время как в системе комплексов кадмия все промежуточные ионы обладают довольно значительной прочностью, что напоминает состояние в системе комплексов меди (II).

Существование гексамминового комплекса кадмия в концентрированных аммиачных растворах хорошо согласуется с тем фактом, что обычно из таких растворов легко выделить гексамминовые соли. Поэтому хлорид, бромид, йодид, нитрат и сульфат гексаммина кадмия можно получить непосредственно из аммиачных растворов этих солей*. Обычно тетраамминовые соли или, реже, пентаминовые соли** будут кристаллизоваться из соответствующих растворов солей цинка, если концентрация аммиака достаточно высока. Казалось бы, судя по литературным данным, что гексамминовые соли цинка никогда не осаждаются из водных аммиачных растворов. Однако эти соли, подобно соответствующим солям меди, получают сухим методом или используя жидкий аммиак. Относительно условий таких опытов см. главу VII, раздел 3 в теоретической части настоящей работы.

1. Измерения со стеклянным электродом. Замечания по поводу осаждения основного нитрата цинка

В табл. 30 и 31 представлены результаты измерений, проведенных с аммиачными растворами цинка и кадмия при малых концентрациях аммиака. При этих условиях истинная концентрация аммиака равна кажущейся с достаточной точностью, и поэтому функцию образования \bar{n} можно вычислить непосредственно. Исходный раствор нитрата цинка, применяемый для этих измерений, был стандартизован, согласно Кольтгофу [9], при помощи ферроцианида калия с дифениламином в качестве индикатора. Исходный раствор нитрата кадмия анализировали по Тредвэллу [10] электролитическим осаждением кадмия на платиновой сетке из раствора, содержащего цианид. В качестве

* См. литературу в [8].

** Например, в случае галогидных соединений цинка.

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ ЦИНКА
ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АММИАКА

№	C_{Zn}	C_{NH_3}	$p[NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p[NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
Zn(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~22,5°							
1	0,02014	0,00250	2,298	—0,0708	3,508	0,000311	0,109
2	0,02014	0,00999	2,298	—0,0398	2,979	0,001050	0,444
3	0,05045	0,0499	2,298	—0,0257	2,737	0,00183	0,954
4	0,05045	0,1000	2,298	—0,0101	2,471	0,00338	1,915
5	0,05045	0,1499	2,298	+0,0043	2,225	0,00596	2,852
6	0,06020	0,1993	2,298	+0,0115	2,101	0,00793	3,179
7	0,05045	0,1993	2,298	+0,0306	1,776	0,0168	3,618
8	0,05045	0,2993	2,298	+0,0776	0,974	0,1062	3,828
Zn(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
9	0,02014	0,00994	1,999	—0,0551	2,916	0,00121	0,434
10	0,02014	0,01990	1,999	—0,0420	2,698	0,00200	0,889
11	0,02014	0,02984	1,999	—0,0332	2,551	0,00281	1,342
12	0,02014	0,03965	1,999	—0,0267	2,443	0,00361	1,789
13	0,02014	0,04985	1,999	—0,0200	2,332	0,00466	2,244
14	0,02014	0,05979	1,999	—0,0132	2,219	0,00604	2,669
15	0,02014	0,06975	1,999	—0,0053	2,087	0,00818	3,057
16	0,02014	0,07930	1,999	+0,0037	1,937	0,01156	3,363
17	0,02014	0,0997	1,999	+0,0233	1,611	0,0245	3,733
18	0,05045	0,2517	1,999	+0,0455	1,242	0,0573	3,853
19	0,05045	0,2517	1,999	+0,0450	1,250	0,0562	3,875
20	0,05045	0,3522	1,999	+0,0708	0,821	0,1510	3,987
21	0,1993	1,497	0,301	+0,0099	0,136	0,731	3,843
Zn(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 0,5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
22	0,02014	0,00500	1,999	—0,0630	3,047	0,000897	0,204
23	0,02014	0,00994	1,999	—0,0480	2,798	0,00159	0,415
24	0,02014	0,01990	1,999	—0,0338	2,561	0,00275	0,852
25	0,02014	0,03965	1,999	—0,0187	2,310	0,00490	1,725
26	0,02014	0,05979	1,999	—0,0059	2,097	0,00800	2,572
27	0,02014	0,07930	1,999	+0,0091	1,847	0,01422	3,231
Zn(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
28	0,02014	0,00994	1,999	—0,0700	3,164	0,000686	0,459
29	0,02014	0,02984	1,999	—0,0482	2,801	0,00158	1,403
30	0,02014	0,04985	1,999	—0,0344	2,571	0,00268	2,342
31	0,02014	0,06975	1,999	—0,0164	2,272	0,00535	3,198
32	0,02014	0,1005	1,999	+0,0222	1,630	0,0234	3,828

Таблица 31

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ КАДМИЯ
ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АММИАКА

№	C_{Cd}	C_{NH_3}	$p[NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p[NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
Cd(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~22,5°							
1	0,02113	0,00250	2,298	—0,0798	3,662	0,000218	0,108
2	0,02113	0,00999	2,298	—0,0409	2,997	0,00101	0,425
3	0,0529	0,0499	2,298	—0,0161	2,573	0,00267	0,892
4	0,0529	0,1000	2,298	+0,0167	2,013	0,00971	1,707
5	0,1529	0,7450	0,304	—0,0252	0,734	0,1845	3,675
6	0,1529	0,9950	0,304	+0,0062	0,410	0,3890	3,974
Cd(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
7	0,02113	0,00500	1,999	—0,0771	3,282	0,000522	0,212
8	0,02113	0,01002	1,999	—0,0568	2,944	0,00114	0,420
9	0,02113	0,01990	1,999	—0,0340	2,565	0,00272	0,813
10	0,02113	0,02983	1,999	—0,0181	2,300	0,00501	1,175
11	0,02113	0,03966	1,999	—0,0056	2,092	0,00809	1,494
12	0,02113	0,05956	1,999	+0,0138	1,769	0,01702	2,013
13	0,02113	0,07932	1,999	+0,0274	1,543	0,02864	2,398
14	0,02113	0,0997	1,999	+0,0380	1,367	0,04295	2,686
15	0,05293	0,2002	1,999	+0,0432	1,280	0,0525	2,790
16	0,05293	0,3007	2,002	+0,0658	0,907	0,1239	3,340
17	0,05293	0,4004	2,002	+0,0796	0,677	0,2103	3,592
18	0,05293	0,4004	0,301	—0,0224	0,674	0,2118	3,563
Cd(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 0,5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
19	0,02113	0,00500	2,002	—0,0715	3,192	0,000643	0,206
20	0,02113	0,01002	2,002	—0,0517	2,862	0,00137	0,409
21	0,02113	0,01990	2,002	—0,0292	2,488	0,00325	0,788
22	0,02113	0,03966	2,002	—0,0017	2,030	0,00933	1,435
23	0,02113	0,05956	2,002	+0,0165	1,727	0,01875	1,931
24	0,02113	0,07932	2,002	+0,0298	1,506	0,03119	2,278
25	0,05293	0,2003	2,002	+0,0458	1,240	0,0575	2,698
Cd(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
26	0,02113	0,00993	2,002	—0,0665	3,105	0,000785	0,433
27	0,02113	0,02983	2,002	—0,0262	2,435	0,00367	1,238
28	0,02113	0,05977	2,002	+0,0094	1,842	0,01439	2,148
29	0,05293	0,2495	2,002	+0,0542	1,097	0,0800	3,202
30	0,05293	0,500	2,002	+0,0880	0,535	0,292	3,930
CdCl ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
31	0,05444	0,01993	2,000	—0,0542	2,902	0,00125	0,343
32	0,05444	0,1000	2,000	+0,0070	1,883	0,01309	1,596
33	0,02173	0,05012	2,000	+0,0070	1,883	0,01309	1,704

Таблица 32

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ ЦИНКА И КАДМИЯ
ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АММИАКА

ZnCl_2 в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22,5^\circ$

№	C_{Zn}	C_{NH_3}	$\Delta\varepsilon$	$E-E^0$	$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	$pa[\text{NH}_3]$	$\Delta\bar{n}$	\bar{n}
1	0,493	3,562	-21,2	0,0142	-0,230	1,698	3,78	-0,26	0,22	4,00
2	0,2468	3,562	-8,9	0,0265	-0,421	2,636	3,75	-0,49	0,35	4,10
3	0,493	7,113	-9,5	0,0499	-0,744	5,546	3,18	-0,94	0,62	3,80
4	0,2468	7,113	-4,3	0,0551	-0,805	6,383	2,96	-1,03	0,66	3,62

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22,5^\circ$

№	C_{Cd}	C_{NH_3}	$p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$	$E-E_{\text{ст.}}$	$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	$pa[\text{NH}_3]$	$\Delta\bar{n}$	\bar{n}
5	0,305	2,241	0,304	0,0168	0,017	0,962	4,19	+0,01	0,12	4,31
6	0,305	2,491	0,304	0,0227	-0,082	1,208	4,21	-0,10	0,16	4,37

$\Delta\varepsilon$ $E-E^0$

7	0,305	3,562	-13,9	0,0215	-0,346	2,218	4,41	-0,40	0,30	4,71
8	0,1525	3,562	-5,9	0,0295	-0,468	2,938	4,09	-0,55	0,38	4,47
9	0,457	5,698	-14,6	0,0362	-0,563	3,656	4,47	-0,67	0,46	4,93
10	0,305	7,113	-8,2	0,0512	-0,760	5,754	4,46	-0,96	0,63	5,09
11	0,1525	7,113	-3,8	0,0556	-0,810	6,456	4,30	-1,04	0,66	4,96
12	0,305	8,532	-7,3	0,0601	-0,860	7,244	4,22	-1,12	0,69	4,91

контроля концентрацию кадмия затем определяли осаждением оксалатом калия и обратным титрованием перманганатом [11]. Результаты измерений, проведенных при высоких концентрациях, собраны в табл. 32. $\Delta\varepsilon$ — потенциал (мв) раствора, измеренного по сравнению со стандартным раствором с той же концентрацией аммиака и аммонийной соли. Вычисление \bar{n} и показателя активности $pa[\text{NH}_3]$ производили точно так, как описано в предыдущей главе, стр. 147. Кривую, приведенную на рис. 7, применяли для вычисления солевой поправки $\Delta\bar{n}$. Концентрации цинка и кадмия в исходных растворах, применяемых в этих измерениях (более поздние данные, чем данные для малых концентраций аммиака), определяли, согласно Бергу [12], титро-

ванием бромом после осаждения 8-оксихинолином в слабоуксуснокислом растворе. В качестве проверки нейтральности соли определяли также концентрацию хлорида в применяемом растворе хлорида цинка.

Никакого осадка основной соли не выделялось из исследуемых аммиачных растворов цинка в 2 и 5 н. растворах нитрата аммония даже после продолжительного стояния. Однако в растворах опытов № 24—26 табл. 30 выпадал явно кристаллический осадок при стоянии в течение некоторого времени — от нескольких часов до суток. В 0,5 л раствора с составом, аналогичным опыту № 25, выделялось всего около 1 г этого осадка в течение одной недели. Осадок тщательно промывали водой, спиртом и эфиром и затем сушили при 37°. Соль анализировали путем определения цинка (титрованием ферроцианидом калия), аммиака, а также определяли общее содержание основания — титрованием соли 0,1 н. раствором соляной кислоты. В качестве индикатора использовали метиловый оранжевый, который давал довольно отчетливый переход. Высушиванием до постоянного веса при 100° определяли также потерю в весе. Приведенные ниже эквивалентные веса были получены для соли, которую готовили двумя порциями:

	I порция	II порция
Zn (титрование $K_4Fe(CN)_6$)	124,5	123,8
Zn (прокаливание и взвешивание в виде ZnO)	124,0	
$NH_3 + OH$ (определение содержания основания путем титрования)	64,0	65,0
NH_3 (отгонка по Кьельдалю)	396,5	
H_2O (по потере в весе при 100°)	138,9	

Найденные эквиваленты дают в среднем 8,05 гидроксильной группы и 1,57 молекулы аммиака на 5 атомов цинка и, в предположении, что соль при высушивании при 100° теряет всю воду и не теряет аммиака, общее содержание воды, равное 4,46 молекулы. В соответствии с этим соль, по-видимому, имеет состав: $4Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}NH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. В соответствии с приведенной формулой молекулярный вес соли равен 621,6, что хорошо согласуется со средним его значением, равным $124 \cdot 5 = 620$, которое автор смог вычислить из найденных эквивалентов цинка. В литературе описана соль такого типа с 4 молями $Zn(OH)_2$ на 1 моль $Zn(NO_3)_2$. Соль состава $4Zn(OH)_2 \times Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ была получена Руссо и Титом [13]. Кроме того, Хаберман [14] и Террей [15] дают анализы подобных солей с $1\frac{1}{2}$ и 1 молем воды соответственно.

Из аммиачных растворов кадмия не выделялись основные осадки, однако измеряемые растворы с наибольшей концентрацией аммиака были почти насыщены в отношении гексамминовой соли. В качестве примера можно указать на то, что раствор с такой же концентрацией аммиака, как и в опыте № 12 (табл. 32), но имеющий в полтора раза большую концентрацию кадмия, быстро давал обильный осадок кристаллического нитрата гексамминкадмия.

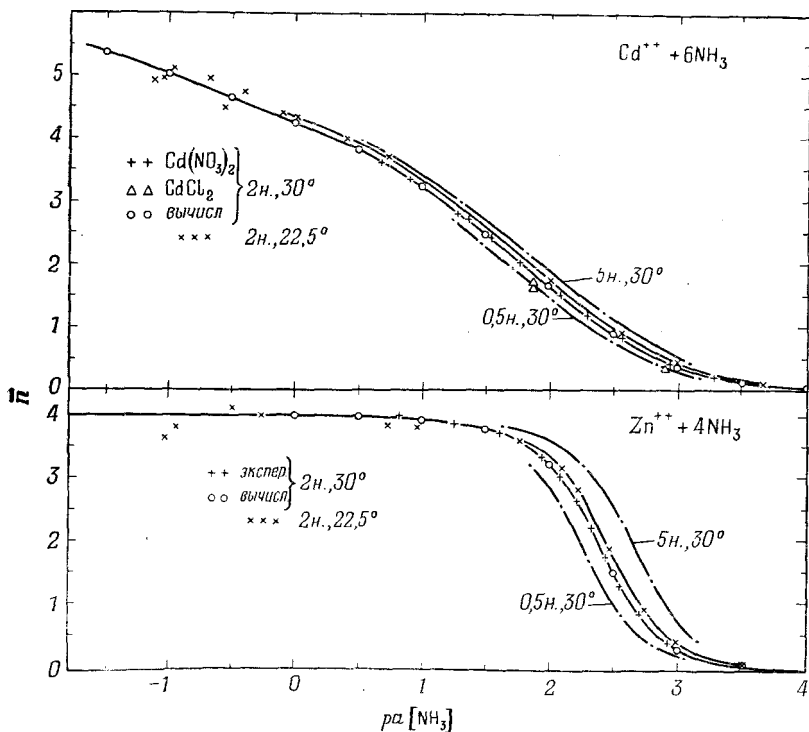


Рис. 9. Кривые образования ионов тетраамминцинка и гексамминкадмия в 0,5; 2 и 5 н. растворах NH_4NO_3 при 30° , а также в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22,5^\circ$.

На рис. 9 графически представлены кривые образования систем комплексов цинка и кадмия при соответствующих температурах и концентрациях аммиака. Из рисунка видно, что кривые одной и той же системы расположены параллельно, но кривые двух систем комплексов металлов имеют совершенно разный наклон. Кривые при $22,5^\circ$ (когда измерения производили также при высоких концентрациях аммиака) указывают на то, что

ион цинка, в пределах экспериментальной ошибки, не связывает более четырех молекул аммиака. Однако кривая кадмия продолжает расти с концентрацией аммиака, после того как она отчасти становится более пологой в области, где ион кадмия связывает в среднем четыре молекулы аммиака.

Пренебрегая измерениями растворов с добавленным хлоридом кадмия (опыты № 31 и 32 в табл. 31), находим, что ход отдельных кривых образования совсем не зависит от концентрации соли металла. Отклонение, обнаруженное для случая растворов, содержащих хлорид, можно объяснить тем, что здесь происходит значительное образование хлоро-комплексов даже в довольно разбавленных растворах хлорида кадмия*. В соответствующих растворах хлорида цинка не происходит отчетливого образования ацидо-комплексов, особенно при небольших концентрациях аммиака. Поэтому вполне оправдано использование хлорида цинка, вместо нитрата, для измерений, приведенных в табл. 32. Наконец, несомненно, что образование гидроксо-комплексов может мешать образованию амминов при условиях, выбранных для эксперимента. Это косвенно следует из хода кривых рис. 9, но может быть непосредственно получено из величины констант кислотной диссоциации аква-ионов данных металлов (см. табл. 9, стр. 77).

Для наклона кривых образования тетрамина в средней точке

$$\Delta = -0,4343 \left(\frac{dn}{dp [NH_3]} \right)_{\bar{n}=2}$$

были получены следующие значения из кривых образования, вычерченных в большом масштабе:

	2 н., 22,5°	2 н., 30°	0,5 н., 30°	5 н., 30°	Среднее
Zn: Δ	1,77	1,79	1,75	1,78	1,773
$\lg x$	—0,160	—0,164	—0,156	—0,162	—0,160
Cd: Δ	—	0,700	0,700	—	0,700
$\lg x$	—	0,111	0,111	—	0,111

Значения $\lg x$, отвечающие наклону в средней точке, вычисляют обычным способом по уравнению (17), стр. 32, в сочетании с рис. 2. Для смещения кривых образования с температурой и концентрацией соли аммония были получены следующие

* См., например, [16], а также [17].

выражения, которые (исключая небольшие отклонения для 5 н. растворов нитрата аммония) удовлетворительно представляют экспериментальные данные

$$\text{Zn: } p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=2} = 2,20 + 0,095C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,008(30^\circ - t^\circ) \quad (1)$$

$$2 \text{ н., } 22,5^\circ \quad 2 \text{ н., } 30^\circ \quad 0,5 \text{ н., } 30^\circ \quad 5 \text{ н., } 30^\circ$$

$$\text{Найдено} \dots \dots \dots 2,449 \quad 2,392 \quad 2,242 \quad 2,654$$

$$\text{Вычислено} \dots \dots \dots 2,45 \quad 2,39 \quad 2,248 \quad 2,675$$

$$\text{Cd: } p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=2} = 1,64 + 0,070C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,008(30^\circ - t^\circ) \quad (2)$$

$$2 \text{ н., } 22,5^\circ \quad 2 \text{ н., } 30^\circ \quad 0,5 \text{ н., } 30^\circ \quad 5 \text{ н., } 30^\circ$$

$$\text{Найдено} \dots \dots \dots 1,83 \quad 1,780 \quad 1,678 \quad 1,94$$

$$\text{Вычислено} \dots \dots \dots 1,84 \quad 1,78 \quad 1,675 \quad 1,99$$

2. Вычисление констант устойчивости

Для вычисления четырех первых констант устойчивости систем комплексов цинка и кадмия были использованы результаты измерений в 2 н. растворе нитрата аммония при 30°. В целях определения k_5 и k_6 системы комплексов кадмия применяли также измерения при комнатной температуре в той же среде с высокими концентрациями аммиака. Промежуточные константы, вычисленные по наклону в средней точке и значению $p[\text{NH}_3]$ в средней точке системы (приведенные в средней колонке табл. 33) были использованы как начальные величины для по-

Таблица 33

СТУПЕНЧАТЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ
АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И КАДМИЯ В 2 Н. РАСТВОРЕ
НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ 30°

	$p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$		$p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=2} + \lg\left(\frac{5-n}{n}x^{5-2n}\right)$		$\lg k_n$	
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
$n=1$	2,874	2,849	2,50	2,715	2,37	2,65
$n=2$	2,512	2,090	2,40	2,07	2,44	2,10
$n=3$	2,270	1,473	2,38	1,49	2,50	1,44
$n=4$	1,84	0,79	2,28	0,845	2,15	0,93
	<u>9,50</u>	<u>7,20</u>	<u>9,56</u>	<u>7,12</u>	$\lg K_4$ <u>9,46</u>	<u>7,12</u>
$n=5$		-0,33 ^a				-0,32
$n=6$		-1,66 ^a				-1,66

^a Значения $p[\text{NH}_3]$ для $\bar{n}=4,5$ и $5,5$ определены настолько это было возможно, из измерений в 2 н. растворе нитрата аммония при 22,5°.

следующего приближения. Уточненные конечные константы приведены в последней колонке табл. 33. Из таблицы видно, что значения K_4 , вычисленные из промежуточных или конечных констант, хорошо согласуются между собой. Это происходит потому, что все рассматриваемые кривые образования достаточно симметричны по отношению к средней точке кривой (см. стр. 32).

Как отмечалось в главе о последовательном приближении, полученные формулы приближения не сходятся (или по крайней мере очень плохо сходятся) для малых значений фактора рассеяния. Это следует из того, что рассматриваемые формулы не пригодны для уточнения ступенчатых констант системы комплексов цинка с ее большим значением наклона в средней точке и отрицательным остаточным эффектом. Константы, приведенные в табл. 33, являются конечным результатом семи последовательных подстановок промежуточных констант. При этом, по-видимому, не было получено величин, которые оставались бы постоянными при дальнейшей подстановке. Тем не менее, из табл. 34

Таблица 34

«ИСХОДНЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ (\bar{n} ТЕОР.) ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ,
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И КОНЕЧНЫХ
КОНСТАНТ ЦИНКА

$p[NH_3]$	\bar{n} (теор.)	\bar{n} (промеж.)	\bar{n} (конечн.)
2,874	0,500	0,546	0,489
2,512	1,500	1,510	1,495
2,270	2,500	2,483	2,486
1,84	3,500	3,545	3,500

видно, что конечные константы комплексов цинка весьма удовлетворительны и более точны, чем промежуточные константы. В табл. 34 приведены значения функции образования, вычисленные из промежуточных констант, определяемых по наклону, и из конечных констант равновесия при экспериментально полученных величинах $p[NH_3]$, отвечающих $\bar{n} = 0,5$; 1,5 и т. д.

Уточнение четырех первых констант системы комплексов кадмия почти не зависело от значений k_5 и k_6 и быстро завершалось благодаря положительному остаточному эффекту. Если уточнение промежуточных констант производили тремя последовательными подстановками, то полученные значения не изменялись при дальнейших подстановках в применяемую формулу.

Таблица 35

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И КАДМИЯ МЕЖДУ СООТВЕТСТВУЮЩИМИ
АММИН-ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В 2 н. РАСТВОРЕ NH_4NO_3 ПРИ 30°

Распределение цинка, вычисляемое с использованием:

$$\lg k_1 = 2,37, \lg k_2 = 2,44, \lg k_3 = 2,50, \lg k_4 = 2,15$$

$p[\text{NH}_3]$	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	\bar{n}
3,500	0,925	0,069	0,006	0,0006	0	0,082
3,000	0,756	0,177	0,049	0,015	0,002	0,330
2,874	0,673	0,211	0,077	0,033	0,006	0,489
2,512	0,314	0,226	0,192	0,187	0,081	1,495
2,500	0,301	0,223	0,194	0,194	0,087	1,542
2,270	0,103	0,130	0,192	0,326	0,248	2,486
2,000	0,017	0,040	0,110	0,346	0,489	3,244
1,840	0,005	0,016	0,066	0,301	0,614	3,500
1,500	0	0,002	0,018	0,179	0,801	3,779
1,000	0	0	0,002	0,066	0,932	3,930
0,500	0	0	0	0,022	0,978	3,977

Распределение кадмия, вычисляемое с использованием:

$$\lg k_1 = 2,65, \lg k_2 = 2,10, \lg k_3 = 1,44, \lg k_4 = 0,93, \lg k_5 = -0,32, \lg k_6 = -1,66$$

$p\alpha[\text{NH}_3]$	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	\bar{n}
4,000	0,957	0,043	0,0005	0	0	0	0	0,044
3,500	0,872	0,123	0,005	0	0	0	0	0,133
3,000	0,664	0,297	0,038	0,001	0	0	0	0,376
2,500	0,329	0,466	0,188	0,016	0,0005	0	0	0,893
2,000	0,078	0,346	0,443	0,122	0,011	0	0	1,642
1,500	0,007	0,106	0,421	0,366	0,099	0,001	0	2,447
1,000	0	0,013	0,159	0,438	0,373	0,018	0	3,224
0,500	0	0,0007	0,027	0,237	0,640	0,095	0,0007	3,802
0,000	0	0	0,003	0,073	0,625	0,292	0,006	4,226
-0,500	0	0	0	0,014	0,382	0,565	0,039	4,628
-1,000	0	0	0	0,002	0,149	0,697	0,152	5,000
-1,500	0	0	0	0	0,038	0,568	0,393	5,354

При помощи конечных констант можно рассчитать распределение цинка и кадмия между соответствующими аммин-ионами при всех концентрациях аммиака. В табл. 35 результаты такого

вычисления представлены серией округленных значений $p[NH_3]$ и $pa[NH_3]$ (последние указаны для случая высоких концентраций аммиака). При рассмотрении вычисленных значений α или степени образования отдельных соединений в соответствии с отрицательным остаточным эффектом системы комплексов цинка можно видеть, что промежуточные ионы цинка никогда не присутствуют в растворах в больших концентрациях. Самое большее, они составляют 20—30% от общей концентрации цинка, в то время как соответствующие аммин-ионы кадмия присутствуют в растворах в количестве до 50% и более от общего количества кадмия. Часть вычисленных значений n представлена на рис. 9. Относительно графического изображения кривых распределения отдельных соединений, основанного на данных табл. 35, см. рис. 21 на стр. 295.

3. Влияние температуры и среды

Поскольку изменение температуры и концентрации нитрата аммония — судя по наклону в средней точке и общему характеру кривых на рис. 9 — вызывает лишь смещение кривых образования в целом, следует также предположить, что эмпирически найденные уравнения (1) и (2) выражают изменение ступенчатых констант. Отсюда находим приближенные выражения для констант цинка и кадмия соответственно:

$$\text{Zn: } \lg k_n = \lg k_n^0 + 0,095C_{NH_4NO_3} + 0,008(30^\circ - t^\circ), \quad (3)$$

$$\text{Cd: } \lg k_n = \lg k_n^0 + 0,070C_{NH_4NO_3} + 0,008(30^\circ - t^\circ). \quad (4)$$

Если, используя уравнения (3) и (4), экстраполировать вычисленные константы для 2н. раствора нитрата аммония до нулевой концентрации соли, то получим следующие значения для констант k_n^0 при 30° :

$\lg k_n^0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Zn:	2,18	2,25	2,31	1,96
Cd:	2,51	1,96	1,30	0,79

Из уравнений (3) и (4) следует, что теплота образования аммин-ионов цинка и кадмия оказывается приблизительно одинаковой. Найденный температурный коэффициент составляет 13—14 ккал для образования тетраамминовых комплексов. Теплоту образования, насколько это известно из литературы, никогда не определяли прямым калориметрическим измерением. Что касается влияния среды, уравнения (3) и (4) показывают, что константы устойчивости увеличиваются с ростом концентрации нитрата аммония. Влияние среды определяется величиной

того же порядка, что и в системе комплексов меди (II) (см. стр. 130).

Как указывалось в начале данной главы, Эйлер и Вийс опубликовали значения общих констант устойчивости системы комплексов $K_4 = k_1 k_2 k_3 k_4$ и, кроме того, Вийс — значение $K_2 = k_1 k_2$. Ниже сравниваются константы устойчивости, найденные Эйлером и Вийсом, с данными автора, вычисленными при помощи уравнений (3) и (4) при соответствующих условиях:

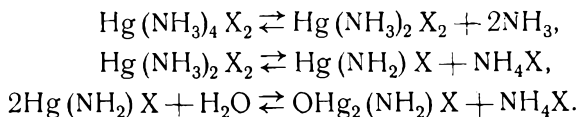
	lg K_2		lg K_4		
	Zn	Cd	Zn	Cd	
Эйлер (1903)	—	—	9,58	7,00	21°, разбавленный раствор
Вийс (1925)	4,86	4,57	9,01	6,60	25°, 0,15—2,4 н. NH_4NO_3
Бьеррум Я. (1940) {	4,89	4,83	9,62	7,28	25°, 2 н. раствор NH_4NO_3
	4,51	4,55	8,86	6,72	25°, разбавленный раствор
	4,59	4,63	9,02	6,88	20°, то же

ЛИТЕРАТУРА

1. Коновалов, ЖРФХО, **31**, 910 (1899).
2. Gauss, Z. anorg. Chem., **25**, 261 (1900).
3. Dawson, McCrae, J. Chem. Soc., **77**, 1239 (1900).
4. Euler, Ber. deutsch. chem. Ges., **36**, 3400 (1903).
5. Bonsdorff W., Z. anorg. Chem., **41**, 141 (1904).
6. de Wijs, M-lle, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 663 (1925).
7. Damaschun I., Z. physik. Chem., **B 16**, 91, (1932); **22**, 97 (1933).
8. Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie: System-Nummer 32, Zink (1924), System-Nummer 33, Cadmium (1925).
9. Kolthoff, Die Massanalyse, II, S. 245 (1928).
10. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chem., II, S. 156 (1910).
11. Kolthoff, Die Massanalyse, II, S. 323 (1928).
12. Berg R., Z. analyt. Chem., **71**, 174, 321 (1927).
13. Rousseau G., Tite G., C. R., **114**, 1184 (1892).
14. Habermann J., Monatshefte, **5**, 447 (1884).
15. Terreil M. A., Bull. Soc. chim. de France, [3] **7**, 553 (1892).
16. Hass, Jellinek, Z. physik. Chem., **A 162**, 153 (1932).
17. Doehlemann, Fromherz, Z. physik. Chem., **A 171**, 353 (1934).

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНА ТЕТРАММИНРТУТИ (II)

Взаимодействие аммиака с солями ртути (II) в водном растворе в зависимости от условий приводит к образованию солей тетраминртути (II) типа $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ (где X — одновалентный кислотный остаток), солей диаминртути (II) $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$, амидных соединений ртути (II) $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{X}$ или солей так называемого основания Миллона $\text{OHg}_2(\text{NH}_2)\text{X}^*$. Отсюда видно, что соотношения между азотом и ртутью в четырех классах соединений представляют собой такие величины: 4:1, 2:1, 1:1, и 0,5:1. Приведенные ниже уравнения выражают переход между различными типами соединений:



Для получения солей тетрамина необходима не только высокая концентрация аммиака в растворе, но и высокая концентрация аммонийной соли, чтобы подавить гидролиз, а также аминолиз. Обратив особое внимание на этот факт, Вейц с сотрудниками [2] успешно выделил несколько соединений тетраминртути (II). Франклин [3] и Штримхольм [4] показали, что для получения солей диаминртути (II) необходимо также присутствие в растворе значительного количества аммонийной соли. Если раствор содержит недостаточное количество аммонийной соли, то образуются или амидные соединения ртути, или соли основания Миллона в случае нитрата или галогенидов ртути (II). Бриттон и Вильсон [5] измеряли удельную электропроводность и при помощи стеклянного электрода проводили титрование различных солей ртути (II) аммиаком. Они нашли, что для осаждения всей ртути достаточно приблизительно двух молекул аммиака. Во всех титрованиях количество аммонийной соли, образованной при сильном разбавлении, составляет почти 1,5 молекулы на 1 атом ртути. Такое соотношение как раз отвечает выпадению солей основания Миллона. Тем не менее,

* Историю этого вопроса и литературу см. [1].

Бриттон и Вильсон приписывают твердой фазе следующую формулу: $x\text{HgO} \cdot (1 - x)\text{HgX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (как если бы она содержала амминовую соль), которая не может быть правильной согласно работам прежних исследователей.

Все осадки, содержащие амиды и гидроксилы, до некоторой степени растворяются в крепких растворах солей аммония. Бриттон и Вильсон [6] наблюдали, что в то время как растворы окиси ртути (II) в растворах сульфата и нитрата аммония не содержат титрующегося аммиака, растворы окиси ртути в бромиде аммония оказываются явно аммиачными. Можно даже оттитровать с индикатором метиловым оранжевым все теоретическое количество аммиака (две молекулы на атом ртути). Бриттон и Вильсон чисто теоретически полагают, что это происходит потому, что рассматриваемый раствор содержит диамминовый комплекс ртути (II), который является настолько устойчивым, что только ион брома (сам чрезвычайно прочно связанный) способен освободить аммиак. Правильность этого предположения полностью подтвердилась проведенными в настоящей работе измерениями со стеклянным электродом. Результаты этих измерений показывают, что ион ртути (II) образует очень прочный ион диамминртути (II), который превращается в тетраамминовый комплекс только при высоких концентрациях аммиака, будучи устойчивым в широкой области концентраций. Было найдено, что как ионы моноамминртути (II), так и ионы триамминртути (II), подобно иону моноамминсеребра (см. стр. 132) обладают относительно малой прочностью или, можно сказать, они показывают относительно большую тенденцию к дисмутации, чем можно было ожидать по статистическим соображениям. Для получения кривой образования как кислые, так и аммиачные растворы нитрата ртути (II) измеряли при различных концентрациях соли аммония. Было ясно показано, что ни образование гидроксо-, ни образование амидо-комплексов не мешают образованию амминов.

1. Измерения со стеклянным электродом

В табл. 36 приведены некоторые результаты измерений аммиачных растворов ртути (II) в 1 и 2 н. растворах нитрата аммония при 21,5—22°. В качестве соли ртути для измерений в 2 н. растворе нитрата аммония использовали нитрат ртути (II) марки Мерка. Однако оказалось, что эта соль содержит большие количества основной соли. В специальных опытах, где концентрацию основания сравнивали с количеством чистой окиси ртути, было определено, что количество гидроксила составляет 35%. Иначе говоря, 1 моль соли освобождает 0,35 моля аммиака

Таблица 36

НЕКОТОРЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА РТУТИ (II)

№	$C_{\text{Hg}}(\text{NO}_3)_2$	C_{NH_3}	$p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$	$E - E_{\text{ст.}}$	$p[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_3]$	\bar{n}
Hg(NO ₃) ₂ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~22°							
1	0,01050	0,02367	2,298	-0,0179	2,604	0,00249	2,017
2	0,0485	0,1169	2,298	+0,0209	1,941	0,0115	2,173
3	0,01050	0,0536	2,298	+0,0454	1,522	0,0301	2,238
4	0,01050	0,1036	2,298	+0,0690	1,120	0,0759	2,638
5	0,0868	0,4279	2,298	+0,0872	0,807	0,1560	3,132
6	0,1160	0,740	2,298	+0,1065	0,477	0,333	3,502
7	0,1125	1,049	2,298	+0,1230	0,195	0,638	3,656
HgO + 2HNO ₃ в 1 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~21,5°							
8	0,03634	0,0926	1,011	-0,0470	1,816	0,0153	2,133
9	0,03634	0,1426	1,011	-0,0150	1,268	0,0539	2,448
10	0,03634	0,1931	1,011	-0,0013	1,033	0,0927	2,770

при растворении в крепком растворе аммонийной соли. Таким образом, общая концентрация аммиака C_{NH_3} (третья колонка, верхняя часть) не равна концентрации добавленного аммиака, а равна концентрации добавленного аммиака плюс 0,35 концентрации ртути (II). Чтобы избежать этого усложнения при измерениях в 1 н. растворе нитрата аммония, применяли окись ртути и эквивалентное количество азотной кислоты вместо основного нитрата ртути (II). Аммиачные растворы нитрата ртути (II) готовили приливанием из пипетки исходных растворов ртути (II) в 2 или 5 н. растворы нитрата аммония, причем концентрацию нитрата аммония поддерживали в конечном счете добавлением аммонийной соли. В опытах № 2 и 5 с самыми большими концентрациями ртути (см. табл. 36) выпадал осадок через сутки после их измерения. Все другие растворы оставались прозрачными неограниченное время. Концентрацию ртути в растворах вычисляли из количества окиси ртути, взятого для их приготовления, или устанавливали непосредственно титрованием ртути роданидом [7].

Концентрацию свободного аммиака определяли обычным способом, измеряя потенциал со стеклянным электродом $E - E_{\text{ст.}}$ по сравнению со стандартными растворами аммиака без добавленной соли металла, но с такой же концентрацией нитрата аммония, как и в измеряемых растворах. Поскольку

концентрация свободного аммиака ни в одном случае не была особенно высокой, функцию образования \bar{n} вычисляли обычным способом по количеству связанного аммиака.

Таблица 37

ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АММИАКА

№	C_{Hg}	C_{NH_3}	$\Delta\varepsilon$	$E - E^0$	$p[\text{NH}_3]'$	\bar{n}'	$pa[\text{NH}_3]$	$\Delta\bar{n}$	\bar{n}
Hg(NO ₃) ₂ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~22°									
1	0,266	2,633	—10,4	0,0150	—0,244	2,31	—0,28	0,24	3,55
2	0,4325	3,86	—12,0	0,0245	—0,391	3,24	—0,45	0,33	3,57
HgCl ₂ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~22°									
3	0,0738	2,945	—2,4	0,0271	—0,431	3,35	—0,50	0,36	3,71
4	0,1665	7,42	—3,2	0,0579	—0,838	3,18	—1,09	0,68	3,86

В табл. 37 даны некоторые измерения в аммиачных растворах соли ртути (II) при высоких концентрациях аммиака. Измерения производили с теми же цилиндрическими электродами, как и при измерениях аммиачных растворов магния, кальция и лития. $\Delta\varepsilon$ соответствует разности потенциалов (мв) между измеряемым раствором и стандартным раствором с той же концентрацией аммонийной соли и такой же общей концентрацией аммиака, как и в исследуемом растворе. Для расчета солевой поправки ($\Delta\bar{n}$) использовали кривые, изображенные на рис. 7. Добавочные сведения относительно вычисления $pa[\text{NH}_3]$ и исправленных значений \bar{n} приведены в гл. IV на стр. 147.

Измерения в кислых растворах соли ртути (II), содержащих аммоний, сведены в табл. 38 и 39. Состав растворов (которые все были приготовлены из окиси ртути и азотной кислоты, нитрата аммония и аммиака) непосредственно ясен из данных общих стехиометрических концентраций нитрата ртути (II), нитрата аммония и т. д. Концентрацию водородных ионов растворов во всех случаях определяли измерением со стеклянным электродом по сравнению со стандартными растворами с известной концентрацией кислоты, имевших, насколько это возможно, согласно предварительным заключениям, такую же концентрацию кислоты, как исследуемые растворы (см. примечания к табл. 39). Для этих измерений применяли шариковый электрод, о котором упоминалось на стр. 122. Оказалось, что он функционирует явно обратимо даже в самых кислых измеряемых

Таблица 38

ИЗМЕРЕНИЯ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА РТУТИ (II),
СОДЕРЖАЩИХ АММОНИЙНУЮ СОЛЬ $HgO + 2HNO_3$ в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $21,5^\circ$

№	$C_{Hg(NO_3)_2}$	C_{HNO_3}	pH _{ст.}	$E - E_{ст.}$	pH	$[H^+]$	\bar{n}	p[NH ₃]
1	0,04118	0,04118	0,998	-0,0012	0,967	0,1079	1,62	8,34
2	0,02059	0,02059	1,999	-0,0454	1,221	0,0601	1,92	8,09
		C_{NH_3}						
3	0,01034	0,01000	1,999	-0,0012	1,979	0,01050	1,98	7,33
4	0,01034	0,01490	1,999	+0,0150	2,256	0,00555	1,98	7,06
5	0,01034	0,01991	1,999	+0,0890	3,523	0,00030	1,96	5,79

Таблица 39

НЕКОТОРЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА РТУТИ (II)
С МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ $\sim 21^\circ$

№	$C_{Hg(NO_3)_2}$	C_{HNO_3}	$C_{NH_4NO_3}$	$E - E_{ст.}$	pH	$[H^+]$	$[NH_4^+]$	\bar{n}	p[NH ₃]
1	0,0413	0,0415	0,1004	+0,0007 ^а	1,224	0,0597	0,0822	0,441	9,23
2	0,03634	0,0563	0,250	+0,0064 ^б	1,096	0,0801	0,226	0,655	8,96
3	0,03634	0,0563	0,500	+0,0030 ^в	1,038	0,0915	0,465	0,969	8,63
4	0,0364	0,0564	1,000	0,0000 ^г	0,986	0,1033	0,953	1,290	8,535

^а Стандартный раствор: $C_{HNO_3} = 0,0614$, $C_{NH_4NO_3} = 0,200$, $pK_{NH_4} = 9,37$ ($21,5^\circ$).^б Стандартный раствор: $C_{HNO_3} = 0,1033$, $C_{NH_4NO_3} = 0,250$, $pK_{NH_4} = 9,41$ ($20,5^\circ$).^в Стандартный раствор: $C_{HNO_3} = 0,1033$, $C_{NH_4NO_3} = 0,500$, $pK_{NH_4} = 9,44$ ($20,5^\circ$).^г Стандартный раствор: $C_{HNO_3} = 0,1033$, $C_{NH_4NO_3} = 0,90$, $pK_{NH_4} = 9,50$ (21°).

растворах *. Например, разность потенциалов между двумя 0,2 н. растворами нитрата аммония, 0,0614 и 0,1034 н. по отношению к азотной кислоте, была определена при $21,5^\circ$. Было найдено, что эта разность потенциалов составляет 0,0129 в, в то время как, согласно уравнению для обратимости электрода, следовало ожидать, что она равна $0,0584 \lg \frac{0,1034}{0,0614} = 0,0132$ в, если только

* В растворах со значениями pH менее 2 стеклянный электрод, как правило, не полностью обратим. Это впервые было показано Мак-Иннесом и Белчером [8] и хорошо согласуется с опытами автора.

пренебречь диффузионным потенциалом. Однако для гарантии растворы, особенно самые кислые, всегда измеряли по сравнению со стандартными растворами, имеющими почти такие же значения рН, как исследуемые растворы. Количество аммиака, связываемого одним молем нитрата ртути (II) или функцию \bar{n} , вычисляли из концентрации ионов водорода по уравнениям

$$\bar{n} = \frac{[H^+] - C_{HNO_3}}{C_{Hg(NO_3)_2}} \quad \text{или} \quad \bar{n} = \frac{C_{NH_3} + [H^+]}{C_{Hg(NO_3)_2}}$$

(когда раствор, по сравнению со стехиометрическим составом, содержал соответственно избыток азотной кислоты или аммиака). $p[NH_3]$ в последней колонке таблиц вычисляли для растворов табл. 38 (все растворы были 2 н. по отношению к нитрату аммония), применяя следующее выражение:

$$p[NH_3] = pk_{NH_4} - pH - \lg [NH_4^+] = 9,31 - pH,$$

причем pk_{NH_4} было равно 9,614 для данной концентрации аммонийной соли при 22° (см. табл. 15 на стр. 123). Приравнивание концентрации аммония к первоначальной концентрации соли аммония допустимо только в том случае, если она велика по сравнению с концентрацией водородных ионов. При измерениях с более низкими концентрациями аммонийной соли необходимо было принять во внимание, что действительная концентрация аммония

$$[NH_4^+] = C_{HNH_4NO_3} - C_{HNO_3} + [H^+]$$

отличается от первоначальной. Фактическая концентрация аммония дана в восьмой колонке табл. 39. Наконец, последняя колонка содержит величины $p[NH_3]$, вычисленные по данным фактической концентрации и концентрации водородных ионов. Для каждого случая в сноске приведен состав стандартного раствора, применяемого при измерении рН, а также значения pk_{NH_4} , используемые в расчетах. Последние величины были экстраполированы с удовлетворительной точностью по данным табл. 15, стр. 123, причем при вычислении учитывали температуру и ионную силу.

В дополнение к измерениям в кислых растворах ртути (II), содержащих аммоний, было произведено два измерения в растворах нитрата ртути (II), свободных от аммония. При этом имели в виду ориентировочное определение первой константы кислотной диссоциации акво-иона ртути (II). Растворы, приготовленные из окиси ртути, титрованных растворов азотной кис-

лоты и гидроокиси натрия, содержали избыток азотной кислоты, достаточный для предотвращения выпадения основной соли. Результаты этих измерений приведены в табл. 40, где

$$\bar{n} = \frac{[\text{H}^+] - C_{\text{HNO}_3}}{C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}}$$

означает среднее число диссоциированных ионов водорода, приходящихся на один атом ртути.

Таблица 40

ПОРЯДОК ВЕЛИЧИНЫ ПЕРВОЙ КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ
АКВО-ИОНА РТУТИ (II) ПРИ 21,5°

№	$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$	C_{HNO_3}	C_{NaNO_3}	$E - E_{\text{ст.}}$	pH	$[\text{H}^+]$	\bar{n}	pK_1
1	0,01034	0,01041	0,02	—0,0040 ^a	1,921	0,0120	0,154	2,68
2	0,00517	0,00521	0,01	—0,0049 ^b	2,206	0,00622	0,196	2,88

^a Стандартный раствор: $C_{\text{HNO}_3} = 0,01023$, $C_{\text{NaNO}_3} = 0,04$.

^b Стандартный раствор: $C_{\text{HNO}_3} = 0,00512$, $C_{\text{NaNO}_3} = 0,02$.

Гаррет и Хершлер [9] ввели понятие о произведении первой и второй констант кислотной диссоциации ($pK_1 K_2$). Вычисленная ими (из их же данных) величина оказалась равной 6,26. Значения pK_1 , рассчитанные из этих данных и полученных здесь результатов для малых величин \bar{n} , приведены в последней колонке табл. 40. Примем $pK_1 = 2,8$ как наиболее вероятное значение, откуда следует, что $pK_2 = 3,5$ (ср. табл. 7, стр. 69). Измерением электропроводности растворов перхлората ртути (II) Лей [10] давно показал, что акво-ион ртути (II) является относительно сильной кислотой. Константу кислотной диссоциации нельзя непосредственно вычислить из измерений Лей, но, судя по pK_1 , она была величиной порядка 2,4, что хорошо согласуется с найденным здесь значением.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

На рис. 10 графически представлены экспериментальные данные табл. 36—39. Как обычно, \bar{n} выражено в виде зависимости от $p\alpha[\text{NH}_3]$ или при малых концентрациях аммиака от $p[\text{NH}_3]$. Для сравнения была введена шкала pH соответственно значениям $p[\text{NH}_3]$ для случая, когда в качестве среды использовали

2н. раствор нитрата аммония, применяемый в большинстве измерений. Из рис. 10 видно, что \bar{n} , количество связываемого аммиака, приходящегося на один атом ртути, будучи очень малым в сильнокислых растворах, быстро возрастает до 2 и остается равным этой величине во всем интервале от $p[\text{NH}_3] \sim 2.5$ до $p[\text{NH}_3] \sim 7.5$ и не увеличивается до 4, пока при измерениях не переходят к самым крепким аммиачным растворам. Как объяснить это явление? По-видимому, можно предположить, что

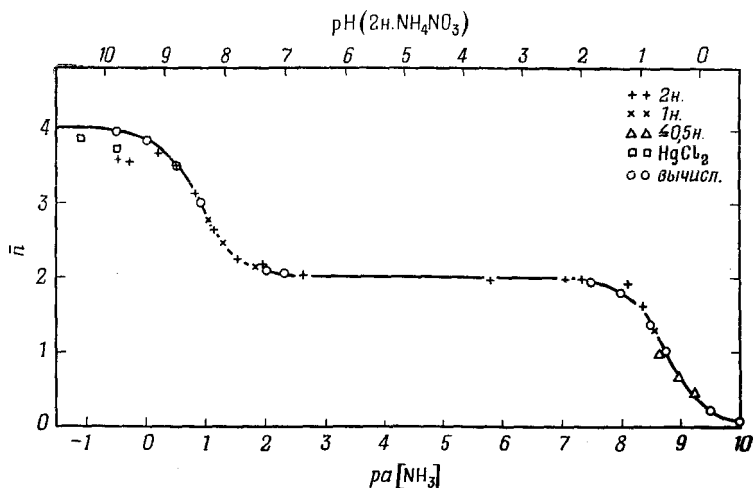


Рис. 10. Кривая образования иона тетраамминртути(II) в растворах, содержащих нитрат аммония, приблизительно при 22°.

аммиак, связываемый в более крепких растворах аммонийной соли, идет исключительно на образование аминов, т. е. на образование диаминовых и тетрааминовых комплексов соответственно. Это предположение должно быть справедливым, если учесть, что тетрааминовые соли можно выделить из крепких аммиачных растворов соли ртути при высоких концентрациях аммонийной соли, а диаминовые соли — из менее концентрированных, а также, что амид- и гидроксилсодержащие осадки, образующиеся в разбавленных растворах, почти нерастворимы (ср. [6]). Эта точка зрения подтверждается следующими фактами: 1) все взаимно связанные значения \bar{n} и $p[\text{NH}_3]$ независимо от кислотности (концентрации аммония) располагаются на одной кривой в пределах экспериментальной ошибки, причем ошибка опыта наибольшая в сильно аммиачных и полностью кислых областях концентраций (ср. с рис. 10, где особо отмечены точки, отвечающие различным концентрациям аммонийной

соли.); 2) первые две константы кислотной диссоциации акво-иона ртути (II), хотя они довольно большие, недостаточно велики, чтобы растущая часть кривой в кислотной области указывала даже частично на образование растворимых гидроксо-комплексов.

Количественных определений кислотной силы аминов ртути, т. е. их способности переходить в амидо-комплексы, не существует. Однако общим правилом (см. примечание на стр. 73) является то, что различие в кислотной силе между аналогичными акво- и аминовыми комплексами составляет почти 7 единиц pK . Отсюда следует, что константа кислотной диссоциации иона диамминртути (II) (самое большее 10^{-9}) недостаточно велика, чтобы сделать возможным определение образования амидо-комплексов по возрастающей части кривой для аммиачных растворов. По-видимому, наиболее справедливо предположить, что происходит образование только аминов металлов в растворах нитрата ртути, содержащих аммоний, и что горизонтальные участки кривой на рис. 10 должны обуславливаться существованием стабильного диамминового комплекса. Наконец, важно обратить внимание на следующие факты. Использование хлорида ртути (II) вместо нитрата ртути (II) (в двух крепких аммиачных растворах), по-видимому, не влияет на образование тетрамина. Все аминовые комплексы содержат только один атом ртути, так как изменение концентрации ртути (см. таблицы) не изменяет формы кривой образования.

3. Вычисление констант устойчивости

В случае системы аммиачных комплексов ртути (II) цель, прежде всего, состояла в определении состояния растворов. Проведенные измерения (все при комнатной температуре) менее пригодны для определения очень точных значений констант устойчивости этой системы комплексов, чем в случае многих других изученных систем аминовых комплексов. Одной из причин является высокая прочность связи первых двух молекул аммиака, вследствие чего образование аминов начинается даже в сильноокислом растворе, для которого трудно определить кривую образования. Условия расчета, однако, более простые, так как в этом случае имеются две четко разделенные системы комплексов, причем каждая отвечает присоединению двух лигандов. (Такая же простота расчетов наблюдалась в случае всех систем комплексов ртути (II), кроме того, см. теоретическую часть, стр. 64). Вследствие этого можно сразу вычислить «правильные» значения четырех ступенчатых констант просто из наклона кривой образования и значений $p[NH_3]$ для $\bar{n} = 1$ и

$\bar{n} = 3$. Из кривой образования было найдено, что наклон (Δ) равен $\sim 0,65$ для $\bar{n} = 1$ и $p[\text{NH}_3] = 8,76$ и $0,61$ для $\bar{n} = 3$ и $p[\text{NH}_3] = 0,89$. Исходя из этого, при помощи обычных формул для системы с $N = 2$ (см. стр. 27) были вычислены следующие значения ступенчатых констант:

$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_4$
$\sim 8,8$	$\sim 8,7$	1,00	0,78

причем точность, как указывалось, была самой малой для первых двух констант. Отсюда видно, что две первые и две последние константы представляют собой почти одинаковые величины, что соответствует отрицательному остаточному эффекту и относительно малой области существования как моноаммин-, так и триамминртуть (II)-ионов (см. рис. 21, стр. 295). Кроме того, очевидно, что общая константа устойчивости диаминового комплекса ($\lg K_2 = 17,5$) оказывается величиной того же порядка, что и соответствующая общая константа системы бромидных комплексов ртути (II) (см. стр. 61). Это непосредственно объясняет, почему окись ртути, растворенная в большом избытке бромида аммония, освобождает аммиак таким образом, что весь аммиак, соответствующий окиси ртути, можно оттитровать кислотой, как показано Бриттоном и Вильсоном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann K. A., Marburg, Liebigs Ann., **305**, 191 (1899).
2. Weitz E., Blasberg, Wernicke, Z. anorg. Chem., **188**, 344 (1930).
3. Franklin E. C., J. Am. Chem. Soc., **29**, 39 (1907).
4. Strömholm D., Z. anorg. Chem., **57**, 72 (1908).
5. Britton, Wilson, J. Chem. Soc., **601**, 1045 (1933).
6. Britton, Wilson, J. Chem. Soc., 1049 (1933).
7. Kolthoff, Die Massanalyse, II, S. 252 (1928).
8. MacInnes, Belcher, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3322 (1931).
9. Garrett, Hirschler, J. Am. Chem. Soc., **60**, 299 (1938).
10. Ley, Z. physik. Chem., **30**, 249 (1899).

VII. ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ БЕРИЛЛИЯ И ТАЛЛИЯ (I)

1. Аммиачные растворы солей бериллия

Поскольку способность к образованию аминов увеличивается в ряду от бария к магнию, можно ожидать весьма значительное образование аминов в аммиачных растворах бериллия. Тем не менее этого не происходит, потому что (как отмечено на стр. 93) способность иона бериллия образовывать гидроксо-комплексы растет соответственно сильнее, вследствие чего образование гидроксо-комплексов, как и в случае ионов многих трехзарядных металлов, подобных ионам алюминия или железа (III), полностью преобладает над образованием аминов.

Таблица 41
НЕКОТОРЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ СОЛИ БЕРИЛЛИЯ
 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $\sim 22,5^\circ$

№	$C_{\text{Be}(\text{NO}_3)_2}$	C_{NH_3}	$p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}}$	$E - E_{\text{ст.}}$	$p[\text{NH}_3]$	pH	\bar{n}	$pK_{\text{Be}_2\text{O}}$
1	0,01824	0,00251	2,298	—0,1935	5,59	3,72	0,148	6,69
2	0,00912	0,00126	2,298	—0,1819	5,40	3,91	0,151	6,76
3	0,00228	0,000314	2,298	—0,1570	4,97	4,34	0,153	7,01
4	0,00912	0,00251	2,298	—0,1690	5,18	4,13	0,283	6,78
5	0,0366	0,01992	1,701	—0,2070	5,23	4,08	0,547	6,60
6	0,0183	0,00996	1,701	—0,1957	5,04	4,27	0,547	6,68
7	0,00915	0,00498	1,701	—0,1840	4,84	4,47	0,547	6,78
8	0,00912	0,00754	2,298	—0,1185	4,32	4,99	0,822	6,83
9	0,00912	0,01000	2,298	—0,0680	3,46	5,85	1,058	
10	0,00912	0,01260	2,298	—0,0520	3,19	6,12	1,310	
11	0,01827	0,02520	2,298	—0,0584	3,29	6,02	1,351	
12	0,00912	0,01503	2,298	—0,0448	3,06	6,25	1,553	
13	0,00912	0,01763	2,298	—0,0305	2,82	6,49	1,768	
14	0,00912	0,02000	2,298	—0,0109	2,48	6,83	1,830	

В табл. 41 приведены некоторые измерения аммиачных растворов солей бериллия в 2 н. растворе NH_4NO_3 при комнатной

температуре. Из этих растворов растворы № 1—9 оставались прозрачными даже после стояния в течение нескольких суток, в растворах № 10—12 была обнаружена слабая опалесценция после стояния в течение одних суток, в то время как растворы с еще большим содержанием аммиака (№ 13 и 14) в случаях, когда их можно было приготовить, очень быстро мутнели и в них выпадало большое количество осадка. Концентрацию бериллия в исходных растворах нитрата бериллия определяли ацидиметрическим титрованием после добавления салицилата натрия [1].

Приведенные измерения не нуждаются в дальнейшем объяснении. Достаточно упомянуть о том, что значения pH в седьмой колонке таблицы вычисляли из величин $p[NH_3]$, применяя выражение

$$pH = 9,31 - p[NH_3],$$

справедливое для 2 н. раствора нитрата аммония при $\sim 22^\circ$. Значение \bar{n} в восьмой колонке соответствует количеству связанного аммиака, отнесенному к иону металла:

$$\bar{n} = \frac{C_{NH_3} - [NH_3] + [H^+]}{C_{Be(NO_3)_2}}.$$

В нижней части рис. 11 значения \bar{n} представлены в зависимости от pH (как абсциссы); в верхней части рисунка \bar{n} дана в зависимости от $p[NH_3]$. Кривая проведена через точки, отвечающие концентрации бериллия, равной 0,00912. Для всех точек, лежащих вне кривой, указаны соответствующие концентрации бериллия. Отсюда непосредственно видно, что концентрация бериллия оказывает значительное влияние на значения pH , отвечающие данным величинам \bar{n} .

Особенно интересны данные измерений в кислой области, где \bar{n} меньше 1. Согласно Приц [2], Эйкесховену и Уинкелю [3], здесь должно, вероятно, наблюдаться равновесие между аква-ионами бериллия и димерными оксо-ионами бериллия (Be_2O^{++}). Выражение закона действия масс, соответствующее этому равновесию, таково:

$$k_{Be_2O} = \frac{[Be_2O^{++}][H^+]^2}{[Be^{++}]^2} = \frac{\bar{n} \cdot [H^+]^2}{2(1 - \bar{n})^2 \cdot C_{Be(NO_3)_2}},$$

если ввести \bar{n} и общую концентрацию бериллия.

В последней колонке табл. 41 приведены значения $p k_{Be_2O}$, отвечающие восьми первым растворам, вычисленные по приведенному выше уравнению; $p k$ изменяются от 6,60 до 6,83. Для

сравнения можно указать, что на основании данных титрования растворов хлорида и сульфата бериллия гидроокисью натрия при 25°, Приц получила значения pK_{Be_2O} , лежащие между 6,66 и 6,96. Поэтому константа гидролиза имеет примерно одно и то же значение независимо от того, вычисляют ее для аммиачных растворов или нет. Это снова показывает, что в аммиачных растворах солей бериллия можно полностью пренебречь любой формой образования аминов. Однако разброс вычисленных

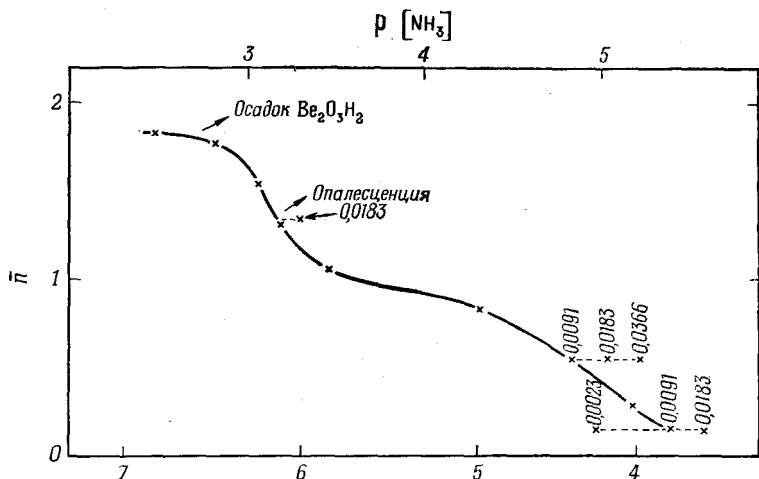


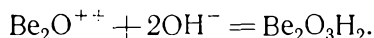
Рис. 11. Графическое выражение состояния аммиачных растворов соли бериллия.

Функция образования η при концентрации бериллия 0,0091 дана в зависимости от pH и $p[NH_3]$ в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $\sim 22,5^\circ$. Цифры у кривой соответствуют концентрациям соли бериллия, отвечающим отдельным точкам.

значений константы гидролиза требует объяснения. Можно видеть, что pK_{Be_2O} остается постоянным, пока растворы имеют постоянную концентрацию бериллия и различные значения η , но не постоянное η и различные концентрации бериллия. Из уравнения для k_{Be_2O} следует, что удвоение концентрации иона бериллия при постоянном значении η должно привести к изменению pH на величину $\lg \sqrt{2} = 0,15$. Из рис. 11 или табл. 41 видно, что обнаруженный разброс величин лежит между 0,19 и 0,21. Следовательно, положение более сложно, чем предполагали Приц, Эйкесховен и Уинкель. Как постоянство выражения для k_{Be_2O} при постоянной концентрации бериллия, так и

уменьшение рассчитанных величин при разбавлении*, можно объяснить, если предположить, что, кроме обычного димерного оксо-иона бериллия, существует другой димерный ион $\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$, образовавшийся из иона оксидибериллия путем присоединения протона. Тримерные ионы бериллия тоже могут присутствовать в растворах в небольших количествах. Вопрос о том, содержат ли на самом деле аммиачные растворы бериллия в кислой среде «ол»-соединения с гидроксильным мостиком, может быть предметом дальнейшего изучения**.

Часть кривой, соответствующую более щелочным растворам (значения $n > 1$), Приц пытается объяснить реакцией:



Приц, Блейер и Кауфман [5] предполагают, что $\text{Be}_2\text{O}_3\text{H}_2$ является формой, в которой осаждается гидроокись бериллия. Наклон этой части кривой значителен, $\delta_{\text{макс.}} = 0,86$. Это легко объясняется согласно приведенному выше предположению, что тут имеется двухфазная система (измеряемые растворы едва опалесцировали). Иначе оказалось бы, что в растворе оксо-ионы бериллия в значительной степени полимеризованы.

При гидролизе ионов металла иногда наблюдается такое же явление, как и в случае бериллия, а именно: вначале образовавшийся продукт гидролиза BeOH^+ в большей или меньшей степени полимеризуется, и поэтому функция образования становится зависимой от концентрации металла. Подобный процесс происходит при гидролизе солей олова (II) [6] и висмута [7] и при медленном необратимом гидролизе солей железа (III) и хрома (III) [8]. Но этого не наблюдается в случае гидролиза солей магния и цинка [9], а также, вероятно, в растворах других образующих амины одно- и двухзарядных ионов металлов, изученных в настоящей работе (ср. стр. 67).

2. Аммиачные растворы таллия (I)

Ион таллия (I) в отличие от иона серебра имеет очень малую тенденцию к образованию аминов в растворе [10]. Жоб подтверждает это в своей работе [11], в которой он показал [спектрометрическими измерениями и определениями растворимости хлорида таллия (I)], что моноамминовый комплекс образуется лишь при очень высокой концентрации амина как в аммиачных, так и в этилендиаминовых растворах. Из результатов

* Приц [2] тоже вычислила константу гидролиза, которая уменьшалась с концентрацией бериллия.

** Относительно возможности существования «ол»-соединений см. [4].

своих измерений Жоб рассчитал, что порядок величин отдельных констант устойчивости (k_1) при 16° равен 0,12 и 2,5 соответственно.

Объяснение результатов измерений Жоба образованием недиссоциированной гидроокиси таллия в сильноосновных растворах*, по мнению автора, исключается, так как легко растворимая гидроокись таллия известна как сильное основание с почти нормальным коэффициентом электропроводности. Предполагаемый порядок величины константы гидролиза для иона таллия (I) приведен в табл. 9, стр. 77, где эта величина сравнивается со значением первой константы устойчивости аминов таллия (I), полученным Жобом.

В табл. 42 приведены некоторые измерения аммиачных растворов таллия (I), 2 н. относительно нитрата аммония, с использованием стеклянного электрода. В результаты введена поправка на солевой эффект таким же путем, как при измерениях аммиачных растворов солей магния, кальция и лития (см. стр. 149).

Таблица 42

НЕКОТОРЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ ТАЛЛИЯ (I)

TlNO₃ в 2 н. растворе NH₄NO₃ при 22,5°

№	C_{Tl}	C_{NH_3}	$p [NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p [NH_3]'$	$[NH_3]'$	\bar{n}'	$\Delta \bar{n}$	\bar{n}
1	0,03995	0,0499	2,298	0,0587	1,298	0,0503	-0,01	0	0
2	0,03995	0,0999	2,298	0,0757	1,006	0,0986	+0,03	0,01	0,04
3	0,1004	1,270	-0,104	0,0002	-0,107	1,280	-0,10	0,17	0,07

Из таблицы ясно, что образование аминов происходит настолько слабо, что неисправленные значения функции образования даже несколько отрицательны. Исправленные значения, по-видимому, показывают, что константа устойчивости, которую Жоб вычислил для комплекса моноамминталлия (I), имеет правильный порядок величины.

3. Некоторые замечания о других системах аминов

В главах I—VII экспериментальной части данной работы приведены измерения со стеклянным электродом, которые автор производил в аммиачных растворах солей меди (II), серебра.

* Жоб исследовал состояние в чистых растворах аминов без добавления аммонийной соли.

лития, магния, кальция, цинка, кадмия, ртути (II), бериллия и таллия (I). О состоянии в аммиачных растворах меди (I) известно из более ранних работ автора *. О состоянии равновесия в аммиачных растворах золота еще нет данных. Как в случае аммиачных растворов солей ртути, исследование этих растворов усложняется выпадением осадков, содержащих амиды. Однако, в соответствии с данными Вейца [12], введением достаточно большого количества аммонийной соли можно подавить гидролиз и выделить тетраминные соли из аммиачных растворов солей золота (III); в этом случае, вероятно, можно будет изучить образование аминов. То же справедливо и для аммиачных растворов солей золота (I), в которых, как следует предположить, существуют диамминовые комплексы, вероятно, более устойчивые, чем соответствующие амины ионов серебра и меди (I) (ср. стр. 79). Наконец, ион ртути (I) в противоположность иону ртути (II) не образует устойчивых аминов или амидных соединений. Если попытаться приготовить такие соединения, то они сразу распадаются на свободную ртуть и соответствующие соединения ртути (II). Позднее Гледич и Эгидиус [13] исследовали, существует ли равновесная концентрация комплексов ртути (I) в таких смесях ртути и соединений ртути (II), содержащих азот.

В следующих главах данной работы рассматривается образование аминов в аммиачных и этилендиаминовых растворах двухзарядных ионов группы железа, а также иона кобальта (III). Подобно ионам ряда других металлов группы железа и платины, ион Co (III) образует инертные амины; в этом случае состояние равновесия между различными амминами не устанавливается без катализатора. В общем сведения об амминах металлов такого рода в данное время являются все еще чисто препаративными, и поэтому изучение условий устойчивости аминов кобальта (III) очень важно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann K. A., Marburg, Liebigs Ann., 305, 191 (1899).
2. Prytz Milda, Z. anorg. Chem., 180, 355 (1929); *ibid.*, 197, 103 (1931); *ibid.*, 231, 238 (1937).
3. Heukeshoven, Winkel, Z. anorg. Chem., 213, 1 (1933).
4. Bjerrum N., Doctoral Thesis, S. 143 (1908); Jander, Jahr, Kolloid. Beih., 43, 350 (1936).
5. Bleyer, Kaufmann, Z. anorg. Chem., 82, 71 (1913).

* См. [III].

6. Prytz Milda, Z. anorg. Chem., **174**, 355 (1928).
7. Prytz Milda, Nagel, Z. anorg Chem., **227**, 65 (1936).
8. Bjerrum N., Doctoral Thesis, S. 111.
9. Jander. Jahr, Kolloid. Beih., **43**, 299 (1936).
10. Remy, Lehrbuch der anorg. Chem., II, S. 373 (1932).
11. Job P., Ann. chim., [10] **9**, 192 (1928).
12. Weitz, Liebig's Ann., **410**, 132 (1915).
13. Gleditsch Ellen, Egidius, Z. anorg. Chem., **226**, 265 (1936); *ibid.*, **228**, 249 (1936).

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ
ГЕКСАММИНКОБАЛЬТ(II)- И ГЕКСАММИННИКЕЛЬ-ИОНОВ.
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АММИН-ИОНОВ НИКЕЛЯ

Классическими исследованиями Коновалова [1], Досона и Мак-Крея [2], Бонсдорфа [3] и Эйлера [4] установлено, что аммиачные растворы никеля содержат главным образом тетраамминовые комплексы. Совсем недавно Вийс [5] исследовала образование аминов в основном измерением упругости пара аммиака, а Кинг, Крузе и Эйнджелл [6] — определением точек замерзания. Наконец, измерения поглощения света были выполнены Помой [7], Леем [8] и Жобом [9].

В своих исследованиях 1910 г. Пома смог показать, что окраска аммиачных растворов никеля продолжает изменяться с концентрацией аммиака почти до 10 н. Отсюда он заключил, что аммиачные растворы никеля содержат по крайней мере два аминовых комплекса. Вийс предположила (в 1925 г.), что устанавливается равновесие между диамин-, тетрамин- и гексаммин-ионами, и, исходя из этого, вычислила константы устойчивости рассматриваемых аммин-ионов. Наконец, следует отметить, что в 1928 г. Жоб без достоверных доказательств утверждал, что он установил существование иона триаммин-никеля.

Аммиачные растворы кобальта (II), в частности, изучали Лам и Ларсон [10]. Потенциометрическими измерениями с кобальтовым металлическим электродом им удалось показать, что гексамминовый комплекс существует при высоких концентрациях аммиака, в интервале 2—6 н. Согласно их измерениям, константа устойчивости K_6 равна $10^{4.9}$ при 25°. Эта величина, подобно вычисленному Вийс значению соответствующей константы никеля ($\sim 10^{7.7}$), удовлетворительно согласуется с измерениями автора (см. стр. 196). Шатле [11] попытался проследить за образованием аминов в аммиачных растворах кобальта (II) посредством калориметрических измерений. Он пришел к странному выводу, что образование аминов происходит путем образования моноамминового и триамминового комплексов, в то время как диамминовый комплекс в растворах якобы не существует.

Мнение большинства современных авторов о существовании главным образом гексамминовых комплексов в растворах солей кобальта (II) и никеля при высоких концентрациях аммиака решительно подтверждается легкостью выделения гексамминовой соли из таких растворов*. Существенно новым в выполненных измерениях автора является возможность показать, что образование ионов гексамминкобальта (II), а также ионов гексамминникеля проходит через все промежуточные ионы. Процесс образования в обоих случаях по своему характеру близок тому, который можно было ожидать по статистическим расчетам для систем с координационным числом 6. Значения остаточного эффекта приведены в табл. 4, стр. 57.

Аммины кобальта (II) были изучены не только путем измерений со стеклянным электродом, но также измерением окислительно-восстановительного потенциала аммиачных растворов кобальта (II), к которым добавляли соль гексамминкобальта (III). Экспериментальные подробности этих окислительно-восстановительных измерений будут рассмотрены ниже (стр. 250), но результаты измерений использованы здесь для расчета констант системы комплексов кобальта (II). Аммины никеля исследовали не только измерением со стеклянным электродом, но также определением светопоглощения. Из полученного спектра поглощения в сочетании с константами устойчивости, найденными измерением со стеклянным электродом, можно рассчитать спектр отдельных амминовых комплексов никеля аналогично вычислению спектра отдельных ионов амминмеди (II), проведенному ранее автором [II, стр. 46].

1. Измерения со стеклянным электродом

В табл. 43 и 44 представлены результаты измерений со стеклянным электродом, проведенных в аммиачных растворах солей кобальта (II) и никеля. Поскольку концентрации аммиака были относительно малы, концентрацию свободного аммиака и число связанных в комплекс молекул аммиака, приходящихся на один ион металла, вычисляли непосредственно без введения каких-либо поправок на активность. Из таблиц видно, что, кроме измерений в 0,5; 2 и 5 н. растворах нитрата аммония, было проведено несколько измерений в 1 н. растворе хлорида аммония. Используемые концентрации аммонийных солей были достаточно высокими, чтобы предотвратить выпадение осадков основных солей. Концентрацию как кобальта, так и никеля в исходных растворах соответствующих нитратов, из которых готовили

* См., например, [12]. В качестве дополнительной литературы см. [13].

Таблица 43

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ КОБАЛЬТА (II)

№	C_{Co}	C_{NH_3}	$p[NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p[NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
Co(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 22,5°							
1	0,01001	0,00503	2,298	0,0216	2,667	0,00215	0,288
2	0,01001	0,01259	2,298	—0,0044	2,223	0,00598	0,660
3	0,0503	0,0499	2,298	—0,0122	2,090	0,00813	0,831
4	0,0503	0,1000	2,298	—0,0381	1,648	0,0225	1,541
5	0,0503	0,1499	2,298	—0,0550	1,359	0,0438	2,110
6	0,0503	0,1989	2,298	—0,0672	1,151	0,0706	2,551
7	0,0503	0,2993	2,298	—0,0845	0,856	0,1393	3,181
8	0,0503	0,3986	2,298	—0,0957	0,665	0,2163	3,624
9	0,0503	0,5012	2,298	—0,1045	0,515	0,3055	3,891
10	0,1005	1,015	2,298	—0,1207	0,238	0,578	4,35
Co(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
11	0,01993	0,00500	2,002	0,0509	2,849	0,00142	0,180
12	0,01993	0,01002	2,002	0,0312	2,521	0,00301	0,352
13	0,01993	0,01990	2,002	0,0105	2,177	0,00665	0,665
14	0,01993	0,03966	2,002	—0,0122	1,799	0,01589	1,193
15	0,02988	0,0997	2,002	—0,0368	1,390	0,0407	1,973
16	0,0499	0,1993	1,000	0,0077	1,128	0,0745	2,501
17	0,0499	0,2993	1,000	—0,0093	0,845	0,1429	3,134
18	0,0499	0,3986	1,000	—0,0207	0,656	0,2208	3,563
19	0,0997	0,7495	0,301	0,0086	0,444	0,3597	3,910
20	0,0998	0,9965	1,000	—0,0455	0,243	0,5714	4,259
21	0,1994	1,993	0,301	—0,0201	—0,033	1,079	4,584
Co(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 0,5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
22	0,01993	0,01993	2,000	0,0072	2,120	0,00759	0,619
23	0,01993	0,03986	2,000	—0,0150	1,750	0,01778	1,108
24	0,01993	0,1000	2,000	—0,0390	1,351	0,0446	1,854
Co(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
25	0,0499	0,1000	1,999	—0,0160	1,733	0,0185	1,633
26	0,0499	0,2000	1,999	—0,0484	1,193	0,0641	2,723
Co(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 1 н. растворе NH ₄ Cl при 30°							
27	0,01993	0,01988	1,402	0,0440	2,134	0,00735	0,629
28	0,01993	0,03976	1,402	0,0220	1,768	0,01706	1,139

Таблица 44

ИЗМЕРЕНИЯ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ НИКЕЛЯ

№	C_{Ni}	C_{NH_3}	$p [NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p [NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
Ni(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при ~23°							
1	0,00505	0,00250	2,299	0,0540	3,217	0,000607	0,374
2	0,00505	0,00753	2,299	0,0190	2,622	0,00239	1,018
3	0,00505	0,01256	2,299	0,0003	2,304	0,00497	1,503
4	0,02535	0,0499	2,298	—0,0059	2,197	0,00635	1,716
5	0,00505	0,01758	2,299	—0,0122	2,092	0,00809	1,879
6	0,00505	0,02516	2,299	—0,0250	1,874	0,01337	2,335
7	0,02535	0,1000	2,298	—0,0423	1,576	0,02655	2,900
8	0,02535	0,1993	2,298	—0,0756	1,008	0,0982	3,988
9	0,02535	0,2993	2,298	—0,0918	0,731	0,1858	4,475
10	0,0507	0,751	2,298	—0,1168	0,304	0,4966	5,02
Ni(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 2 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
11	0,02017	0,00500	2,002	0,0831	3,385	0,000412	0,228
12	0,02017	0,01002	2,002	0,0628	3,046	0,000899	0,452
13	0,02017	0,01990	2,002	0,0397	2,662	0,002178	0,879
14	0,02017	0,03966	2,002	0,0108	2,182	0,00658	1,640
15	0,02017	0,05956	2,002	—0,0090	1,852	0,01406	2,260
16	0,02017	0,07932	2,002	—0,0234	1,613	0,02438	2,724
17	0,02017	0,1097	2,002	—0,0391	1,351	0,0446	3,228
18	0,0507	0,2518	2,002	—0,0503	1,165	0,0684	3,617
19	0,02535	0,2003	2,002	—0,0605	0,996	0,1009	3,921
20	0,0755	0,500	0,301	0,0280	0,767	0,1710	4,358
21	0,0507	0,500	0,301	0,0165	0,576	0,2655	4,625
22	0,1006	0,7495	0,301	0,0152	0,554	0,2792	4,675
23	0,1006	0,9965	0,301	0,0006	0,311	0,489	5,045
24	0,2000	1,993	0,301	—0,0160	0,035	0,923	5,350
Ni(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 0,5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
25	0,02017	0,01990	2,002	0,0345	2,576	0,00266	0,855
26	0,02017	0,03966	2,002	0,0066	2,112	0,00773	1,583
27	0,02017	0,07932	2,002	—0,0255	1,578	0,02642	2,623
28	0,02535	0,2003	2,002	—0,0613	0,982	0,1042	3,791
Ni(NO ₃) ₂ и NH ₃ в 5 н. растворе NH ₄ NO ₃ при 30°							
29	0,02017	0,01990	2,000	0,0495	2,824	0,00150	0,912
30	0,02017	0,03966	2,000	0,0193	2,321	0,00478	1,729
31	0,02017	0,1005	2,000	—0,0319	1,469	0,0340	3,297

Продолжение табл. 44

№	C_{Ni}	C_{NH_3}	$p[NH_3]_{ст.}$	$E - E_{ст.}$	$p[NH_3]$	$[NH_3]$	\bar{n}
NiCl ₂ и NH ₃ в 1 н. растворе NH ₄ Cl при 30°							
32	0,02001	0,01988	1,402	0,0730	2,617	0,002415	0,873
33	0,02001	0,03962	1,402	0,0448	2,148	0,00711	1,625
34	0,02001	0,07924	1,402	0,0113	1,590	0,02570	2,676
35	0,05012	0,2505	1,402	—0,0158	1,139	0,0726	3,550

аммиачные растворы металлов, определяли электролизом аммиачных растворов [14] после удаления азотной кислоты упариванием с серной кислотой. Аммиачные растворы кобальта (II) самоокисляются*, но, несмотря на это, измерения, приведенные в табл. 43, не были особенно трудны, так как в присутствии ионов аммония растворы лишь медленно окисляются кислородом воздуха. Оказалось, что растворы с $p[NH_3] > 2$ совсем не окисляются кислородом воздуха. Растворы, которые содержали больше аммиака, постепенно окислялись до коричневых перекисных соединений кобальта. Однако опыты показали, что в свежеприготовленных растворах измерения можно осуществить, прежде чем произойдет какое-либо видимое окисление.

На рис. 12 графически представлены кривые образования для систем аммиачных комплексов кобальта (II) и никеля при определенных температурах и концентрациях аммонийной соли. Помимо точек, соответствующих измерениям со стеклянным электродом, кривая, отвечающая системе комплексов кобальта (II) в 2 н. растворе нитрата аммония при высоких концентрациях аммиака, включает некоторые результаты измерений окислительно-восстановительных потенциалов аммиачных растворов кобальта (II), к которым была добавлена соль гексаминкобальта (III). Из рисунка видно, что эти точки хорошо ложатся на кривую образования, построенную по данным измерений со стеклянным электродом. Как уже отмечалось, экспериментальные условия измерения окислительно-восстановительных потенциалов будут рассмотрены ниже.

Из рис. 12 видно, что эти кривые образования приближаются к кривым с $N = 6$. Кроме того, экспериментальный материал показывает, что отдельные кривые образования не зависят от

* Относительно степени окисления см. [15].

концентрации соли металла, а лишь от температуры и концентрации аммонийной соли.

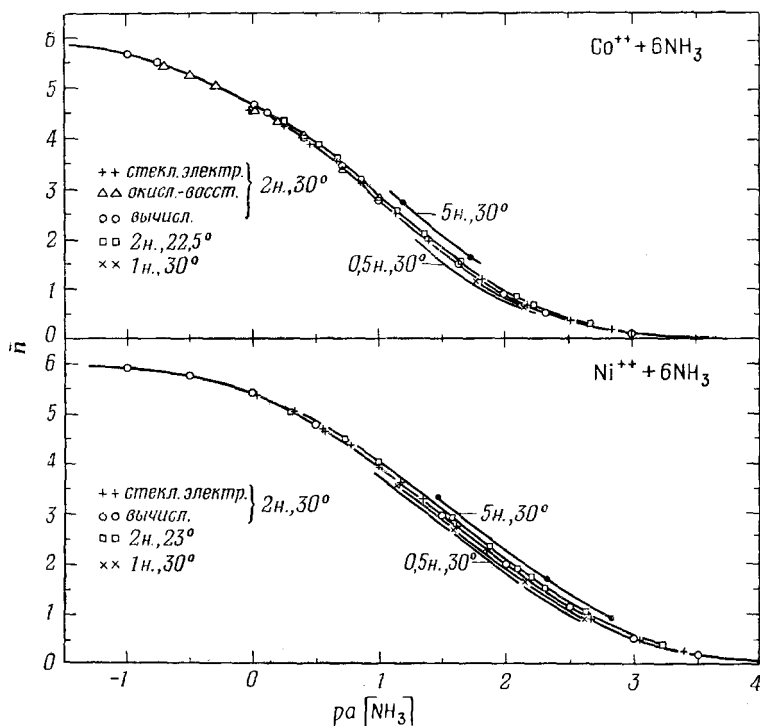


Рис. 12. Кривые образования ионов гексамминкобальта (II) и гексамминникеля в 0,5, 2 и 5 н. растворах NH_4NO_3 при 30° , в 1 н. растворе NH_4Cl при 30° , а также в 2 н. растворе NH_4NO_3 при $22-23^\circ$.

Приведенные ниже значения для наклона (Δ) в средней точке кривых образования гексамминов были найдены по кривым образования, вычерченным в большем масштабе:

	2 н., $22,5^\circ$	2 н., 30°	0,5 н., 30°	1 н., 30°	Среднее значение
Co: Δ	0,977	0,977	—	—	0,977
lg x	0,087	0,087	—	—	0,087
Ni: Δ	0,843	0,846	0,855	0,843	0,847
lg x	0,124	0,123	0,120	0,124	0,123

Значения $\lg x$, соответствующие наклону в средней точке, вычисляли обычным способом по уравнению (17) (стр. 32) и при помощи рис. 2. Было установлено, что лучше всего представляют экспериментальные данные следующие выражения для смещения кривых образования в зависимости от температуры и концентрации аммонийной соли:

$$\text{Co: } p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=3} = 0,78 + 0,062C_{\text{NH}_4^+} + 0,005(30^\circ - t^\circ) \quad (1)$$

	2 н., 22,5°	2 н., 30°	0,5 н., 30°	1 н., 30°	5 н., 30°
Найдено . . .	0,940	0,904	0,809	0,839	1,04
Вычислено . .	0,941	0,904	0,811	0,842	1,09

$$\text{Ni: } p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=3} = 1,35 + 0,061C_{\text{NH}_4^+} + 0,0075(30^\circ - t^\circ) \quad (2)$$

	2 н., 23°	2 н., 30°	0,5 н., 30°	1 н., 30°	5 н., 30°
Найдено . . .	1,522	1,469	1,384	1,423	1,63
Вычислено . .	1,525	1,472	1,381	1,411	1,65

Отсюда видно, что формулы (1) и (2) не совсем отвечают экспериментальным результатам при концентрациях аммонийной соли больше 2 н., но они, однако, применимы как к растворам хлорида аммония, так и к растворам нитрата аммония до этой концентрации. В сущности такой результат неудивителен. Дело в том, что как исследования светопоглощения, проведенные Хаустоном [16], так и измерения активности хлор-иона Хасса и Еллинека [17] показывают, что в 1 н. растворах хлоридов кобальта (II) и никеля не образуются хлоро-комплексы. Только при более высоких концентрациях хлорида или при более высоких температурах будет происходить образование комплексов, которое сопровождается изменением окраски разбавленного водного раствора кобальта (II) от красного до синего и соответствующих растворов никеля — от зеленого до желтого. Наконец, можно упомянуть, что образование гидроксо-комплексов не может мешать образованию аминов, так как тенденция аква-ионов кобальта (II) и никеля к гидролизу слишком мала (указание на литературу см. табл. 9, стр. 77).

2. Вычисление констант устойчивости

Полный расчет констант устойчивости был проведен для систем комплексов кобальта (II) и никеля на основании данных измерений в 2 н. растворах нитрата аммония при 30°. В табл. 45 приведены результаты этих расчетов, которые были основаны на значениях функции $p[\text{NH}_3]$ или, более точно, $pa[\text{NH}_3]$, взятых непосредственно из кривой образования для $\bar{n} = 0,5, 1,5$ и т. д.

Таблица 45

СТУПЕНЧАТЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ
АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ В 2 н. РАСТВОРЕ
НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ 30°

	$p\alpha[\text{NH}_3]_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$		$p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=3} + \lg\left(\frac{7-n}{n} x^{7-2n}\right)$		$\lg k_n$	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
$n = 1$	2,325	2,995	2,12	2,86	2,11	2,795
$n = 2$	1,630	2,265	1,56	2,24	1,63	2,24
$n = 3$	1,130	1,728	1,12	1,72	1,05	1,73
$n = 4$	0,683	1,211	0,69	1,22	0,76	1,19
$n = 5$	0,108	0,671	0,25	0,70	0,18	0,75
$n = 6$	-0,75	(-0,14)	-0,31	0,08	-0,62	0,03
	5,33	8,73	5,44	8,82	$\lg K_6$ 5,11	8,735

В случае комплексов никеля никаких измерений для \bar{n} , превышающих 5,35, не имелось. Вместо экстраполированного значения для $\bar{n} = 5^{1/2}$, данного в скобках, для приближенного вычисления ступенчатых констант использовали величины $p[\text{NH}_3]$, соответствующие $\bar{n} = 5^{1/3}$ ($p[\text{NH}_3] = 0,053$). Приближенная формула для k_6 , соответствующая этому значению функции образования, легко была получена при помощи общего выражения (4), приведенного на стр. 39. Промежуточные константы, вычисленные по уравнению (3) на стр. 38 из наклона в средней точке кривой образования и значений $p[\text{NH}_3]$ в средней точке кривой, использованы в качестве исходных величин для уточнения ступенчатых констант систем комплексов как кобальта (II), так и никеля, методом последовательного приближения. Эти «константы» даны в средних колонках табл. 45. Само приближение в соответствии с несколько большим фактором рассеяния значительно быстрее достигалось для систем комплексов никеля, чем комплексов кобальта (II), но было достаточно полным в обоих случаях после четырех подстановок. То, что конечные константы удовлетворяют всем требованиям, видно также при применении их для вычисления функции образования для значений $p[\text{NH}_3]$ или $p\alpha[\text{NH}_3]$, отвечающих исходным величинам \bar{n} .

Результаты таких расчетов приведены в табл. 46. Для сравнения в той же таблице даны результаты аналогичных расчетов с использованием промежуточных констант.

Таблица 46

«ИСХОДНЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ (\bar{n} ТЕОРЕТ.) ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ,
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И КОНЕЧНЫХ КОНСТАНТ

\bar{n} (теорет.)		\bar{n} (промежут.)		\bar{n} (конечн.)	
Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
0,500	0,500	0,494	0,542	0,504	0,499
1,500	1,500	1,466	1,519	1,497	1,503
2,500	2,500	2,496	2,498	2,497	2,499
3,500	3,500	3,494	3,500	3,479	3,501
4,500	4,500	4,661	4,483	4,508	4,499
5,500	5,333	5,686	5,352	5,496	5,335

Применив найденные значения ступенчатых констант, автор вычислил (результаты расчетов приведены в табл. 47) распределение амминов кобальта (II) и никеля для различных концентраций аммиака, т. е. для различных значений функции $\rho a[\text{NH}_3]$. Из таблицы видно, что гексамминовые ионы не преобладают в растворе вплоть до очень больших концентраций аммиака. Поэтому имеется только 69% кобальта и 91% никеля в виде гексамминовых ионов при $\rho a[\text{NH}_3] = -1$, что соответствует концентрации аммиака 7,75 н. Чтобы показать соответствие с экспериментальным материалом, часть вычисленных величин \bar{n} нанесена на кривые рис. 12. Данные табл. 47 графически представлены на рис. 21 (стр. 295), указывающем на области существования отдельных аммин-ионов.

3. Влияние температуры и среды на константы равновесия

Так как для одной и той же системы кривые образования проходят почти параллельно, влияние температуры и среды на величину ступенчатых констант можно приближенно выразить следующими формулами, соответствующими уравнениям (1) и (2):

$$\text{Co: } \lg k_n = \lg k_n^0 + 0,062 C_{\text{NH}_4^+} + 0,005 (30^\circ - t^\circ), \quad (3)$$

$$\text{Ni: } \lg k_n = \lg k_n^0 + 0,061 C_{\text{NH}_4^+} + 0,0075 (30^\circ - t^\circ). \quad (4)$$

Таблица 47

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ МЕЖДУ СООТВЕТСТВУЮЩИМИ
АММИН-ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В 2 н. РАСТВОРЕ NH_4NO_3 ПРИ 30°

Распределение кобальта, вычисленное с использованием: $\lg k_1 = 2,11$,
 $\lg k_2 = 1,63$, $\lg k_3 = 1,05$, $\lg k_4 = 0,76$, $\lg k_5 = 0,18$, $\lg k_6 = -0,62$

$\text{pa}[\text{NH}_3]$	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	\bar{n}
3,000	0,882	0,113	0,005	0	0	0	$1,13 \cdot 10^{-13}$	0,123
2,325	0,575	0,350	0,071	0,004	0	0	—	0,504
2,000	0,345	0,444	0,189	0,021	0,001	0	$4,44 \cdot 10^{-8}$	0,891
1,630	0,126	0,380	0,380	0,100	0,014	0,0005	—	1,497
1,130	0,013	0,123	0,388	0,323	0,138	0,016	—	2,497
1,000	0,006	0,075	0,320	0,359	0,207	0,031	0,000752	2,779
0,700	0,001	0,017	0,148	0,332	0,381	0,115	0,00551	3,442
0,683	0,001	0,016	0,140	0,326	0,389	0,122	0,0061	3,479
0,400	0	0,003	0,044	0,198	0,455	0,274	0,0262	4,031
0,200	0	0,001	0,016	0,114	0,414	0,395	0,0598	4,367
0,108	0	0	0,010	0,084	0,377	0,445	0,0833	4,508
0,000	0	0	0,005	0,057	0,326	0,494	0,1184	4,663
—0,300	0	0	0,001	0,016	0,180	0,544	0,260	5,047
—0,500	0	0	0	0,006	0,106	0,505	0,383	5,266
—0,700	0	0	0	0,002	0,056	0,428	0,514	5,454
—0,750	0	0	0	0,0015	0,048	0,405	0,546	5,496
—1,000	0	0	0	0	0,019	0,288	0,692	5,672
—1,500	0	0	0	0	0,002	0,116	0,882	5,879

Распределение никеля, вычисленное с использованием: $\lg k_1 = 2,80$,
 $\lg k_2 = 2,24$, $\lg k_3 = 1,73$, $\lg k_4 = 1,19$, $\lg k_5 = 0,75$, $\lg k_6 = 0,03$

$\text{pa}[\text{NH}_3]$	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	\bar{n}
4,000	0,940	0,059	0,001	0	0	0	0	0,061
3,500	0,826	0,165	0,009	0	0	0	0	0,184
3,000	0,573	0,361	0,063	0,003	0	0	0	0,497
2,500	0,233	0,466	0,256	0,043	0,002	0	0	1,116
2,265	0,116	0,393	0,372	0,109	0,009	0	0	1,503
2,000	0,040	0,251	0,437	0,234	0,036	0,002	0	1,982
1,728	0,010	0,115	0,375	0,379	0,110	0,012	0	2,499
1,500	0,002	0,047	0,258	0,438	0,215	0,038	0,001	2,936
1,211	0	0,011	0,114	0,379	0,362	0,126	0,008	3,501
1,000	0	0,003	0,050	0,270	0,418	0,235	0,025	3,907

Продолжение табл. 47

$p\alpha [\text{NH}_3]$	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	\bar{n}
0,671	0	0	0,009	0,108	0,356	0,429	0,099	4,499
0,500	0	0	0,003	0,057	0,278	0,494	0,168	4,766
0,053	0	0	0	0,006	0,092	0,461	0,440	5,335
0,000	0	0	0	0,005	0,078	0,441	0,476	5,388
-0,500	0	0	0	0	0,013	0,225	0,762	5,749
-1,000	0	0	0	0	0,0015	0,085	0,913	5,912

При помощи этих выражений и данных табл. 45 были получены следующие значения ступенчатых констант для нулевой концентрации соли при 30°:

$\lg k_n^0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
Co:	1,99	1,51	0,93	0,64	0,06	-0,74
Ni:	2,67	2,12	1,61	1,07	0,63	-0,09

Из найденных температурных коэффициентов вычислены теплоты образования ионов гексамминкобальта (II) и гексамминникеля, которые равны менее 13 и около 19 ккал соответственно. Из литературных данных следует, что эти теплоты образования никогда не определяли путем непосредственных калориметрических измерений. Найденное влияние среды оказывается одинаковым для системы комплексов кобальта (II) и никеля, но несколько меньше, чем ранее установленное для систем аминов меди (II), цинка и кадмия (см. стр. 129 и 167).

Константы, полученные по уравнениям (3) и (4), ниже сравниваются с константами, вычисленными Ламом и Ларсоном, Эйлером и Вийс ($K_2 = k_1 k_2$, $K_4 = k_1 k_2 k_3 k_4$, $K_6 = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6$):

	$\lg K_2$		$\lg K_4$		$\lg K_6$	
	Ni	Ni	Ni	Co		
Лам и Ларсон (1920) . .				4,90	25°, разбавленный раствор	
Эйлер (1904)		9,92 ^a				
Вийс (1925)	4,62	7,32	7,68		25°, 0,15 — 0,3 н. NH_4NO_3	
Бьеррум Я. (1940) . .	5,11	8,11	8,97	5,28	25°, 2 н. NH_4NO_3	
	4,87	7,62	8,24	4,54	25°, разбавленный раствор	

^a Вычислено при допущении существования тетраамминового комплекса при высоких концентрациях аммиака.

Как видно, порядок величин констант, полученных Вийс для никеля, соответствует значениям, найденным автором. То же справедливо для величин K_6 системы комплексов кобальта (II), установленных Ламом и Ларсоном.

4. Спектры поглощения аммин-ионов никеля

а. Экспериментальная часть

Измерения поглощения света производили на спектрофотометре Кёнига — Мартенса, описанном ранее [II, стр. 5]. Только для некоторых измерений в красном свете применяли ступенчатый фотометр Пульфриха с красным фильтром, соответствующим длине волны 720 мμ. В качестве источника света использовали лампу Осрэма Хеймкино на 100 вт; ее можно было поместить непосредственно перед щелью фотометра, поэтому, несмотря на малую мощность, она удовлетворяла требованиям эксперимента. Трубки поглощения имели длину 2 или 5 см. Трубку компенсации наполняли раствором нитрата аммония той же концентрации, как и аммиачный раствор никеля. Так как даже самый чистый технический водный раствор аммиака содержит пыль, концентрированный очищенный от пыли исходный раствор готовили из аммиака, профильтрованного через бумажный фильтр. Можно добавить, что для опытов использовали технический препарат нитрата никеля, не содержащий кобальта.

В табл. 48 приведены молярные коэффициенты экстинкции (для 1 моль/л Ni при толщине слоя 1 см) одного водного и трех аммиачных растворов нитрата никеля при комнатной температуре (22—23°) и при девяти различных длинах волн. Чтобы предотвратить осаждение гидроокиси никеля, аммиачные растворы были сделаны 0,1 н. по отношению к нитрату аммония*. В таблице каждый раствор характеризуется своим значением \bar{n} , вычисленным при помощи констант, приведенных в предыдущем разделе для нулевой концентрации соли при 23°, на основании известных данных относительно состава раствора. Из табл. 48 видно, что поглощение изменяется, но мало, в зависимости от концентрации аммиака в крепких аммиачных растворах. Это находится в хорошем соответствии с исследованиями Помы [7] и с фактом, что все рассчитанные величины \bar{n} находятся вблизи 6. Коэффициенты экстинкции, данные для $N = 6$, или,

* Относительно растворимости гидроокиси никеля в водном аммиаке см. [3].

Таблица 48

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕКСАКВОНИКЕЛЬ- И ГЕКСАММИННИКЕЛЬ-ИОНОВ
В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ ПРИ 22—23°

	$\bar{n} = 0$	$\bar{n} = 5,89$	$\bar{n} = 5,95$	$\bar{n} = 5,98$	$N = 6,00$
$C_{\text{Ni(NO}_3)_2}$	0,2017	0,1014	0,1014	0,1014	—
C_{NH_3}	0	6,28	9,42	13,90	—
$[\text{NH}_3]$	—	5,68	8,82	13,3	—
$p_a [\text{NH}_3]$	—	—0,95	—1,29	—1,75	—
$720 \text{ м}\mu$	2,02	—	—	—	—
670 ± 8	1,78	1,09	1,07	1,07	1,05
650 ± 6	1,815	1,55	1,53	1,51	1,51
630 ± 4	1,44	2,33	2,27	2,22	2,21
610 ± 4	0,902	3,43	3,38	3,33	3,33
590 ± 4	0,522	4,47	4,39	4,26	4,31
570 ± 4	—	4,94	4,91	4,87	4,88
550 ± 4	—	4,35	4,38	4,38	4,41
530 ± 4	—	2,96	3,03	3,07	3,10

другими словами, для чистого иона гексамминникеля, вычислены путем экстраполяции экстинкций растворов с $\bar{n} = 5,89$ и $5,95$ до $\bar{n} = 6$. Видно, что вычисленные значения экстинкции гексамминного иона хорошо совпадают с величинами молярной экстинкции, найденными для самого концентрированного раствора аммиака с $\bar{n} = 5,98$. Получается особо хорошее совпадение, если учесть, что аммиак в 13—14 М растворе только вследствие своей концентрации может в некоторой степени искажать спектр [II, стр. 26; III, стр. 54].

В табл. 49 для ряда различных длин волн приведены молярные коэффициенты экстинкции одного водного и десяти аммиачных растворов нитрата никеля с функцией образования в интервале 1—5,9. В качестве среды использовали 2 н. раствор нитрата аммония. Измерения производили при 23°. Из раствора с самым большим значением \bar{n} на следующий день выпадал синий кристаллический осадок нитрата гексамминникеля [18], который умеренно растворяется в крепких растворах нитрата, особенно при высоких концентрациях аммиака, когда образование гексаммина почти завершено. В процессе измерений все изученные растворы оставались совершенно прозрачными. Распределение комплексов в различных растворах выражается степенью образования, данной в табл. 49. Эти величины вычислены снова из

Таблица 49

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ НИКЕЛЯ
В 2 н. НИТРАТЕ АММОНИЯ ПРИ 22—23°

Состав измеряемых растворов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
$C_{Ni(NO_3)_2}$	0,2009	0,2009	0,1006	0,1014	0,1009	0,1014	0,1014	0,1014	0,1014	0,1014	0,1012
C_{NH_3}	0	0,2003	0,2003	0,2996	0,4010	0,603	0,928	1,262	1,862	3,138	6,27
$[NH_3]$	0	0,00232	0,0089	0,0222	0,0522	0,160	0,420	0,725	1,30	2,55	5,67
$pH [NH_3]$	—	2,64	2,05	1,65	1,28	0,80	0,37	0,13	—0,13	—0,47	—0,95
ρ	0	0,996	1,982	2,735	3,457	4,368	5,010	5,293	5,547	5,761	5,915
α_0	1	0,281	0,039	0,004	0	0	0	0	0	0	0
α_1	0	0,473	0,252	0,073	0,012	0,001	0	0	0	0	0
α_2	0	0,214	0,437	0,316	0,124	0,014	0,001	0	0	0	0
α_3	0	0,030	0,234	0,421	0,388	0,138	0,027	0,008	0,002	0	0
α_4	0	0,001	0,0362	0,163	0,352	0,385	0,195	0,104	0,042	0,012	0,002
α_5	0	0	0,002	0,023	0,116	0,388	0,517	0,475	0,363	0,218	0,085
α_6	0	0	0	0,001	0,007	0,075	0,260	0,413	0,593	0,771	0,914

Экспериментально полученные и вычисленные молярные коэффициенты
экстинкции

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
720 мμ э. а	2,10	2,22	2,27	2,08	1,75	1,37	1,13	1,03	0,98	0,92	0,87
в. б	2,100	2,219	2,272	2,075	1,756	1,364	1,131	1,042	0,970	0,915	0,876
670 ± 8 э.	1,855	3,00	3,57	3,80	3,51	2,74	2,01	1,70	1,45	1,24	1,08
в.	1,856	2,996	3,584	3,773	3,539	2,719	2,016	1,710	1,446	1,234	1,083
650 ± 6 э.	1,85	3,22	4,20	4,50	4,37	3,60	2,73	2,33	1,99	1,76	1,54
в.	1,850	3,219	4,198	4,502	4,370	3,598	2,733	2,334	1,994	1,735	1,556
630 ± 4 э.	1,47	3,02	4,35	5,20	5,35	4,76	3,79	3,35	2,91	2,56	2,29
в.	1,471	3,016	4,366	5,169	5,385	4,732	3,812	3,343	2,911	2,554	2,293
610 ± 4 э.	0,92	2,31	3,93	5,15	5,96	5,90	5,13	4,65	4,16	3,75	3,41
в.	0,920	2,313	3,921	5,165	5,948	5,906	5,135	4,647	4,159	3,738	3,421
590 ± 4 э.	0,525	1,56	2,99	4,57	5,71	6,39	6,00	5,67	5,21	4,75	4,43
в.	0,526	1,555	3,009	4,533	5,750	6,361	6,025	5,654	5,206	4,771	4,417
570 ± 4 э.	0,290	0,82	1,80	3,11	4,35	5,63	5,83	5,76	5,47	5,20	4,96
в.	0,291	0,816	1,815	3,082	4,380	5,608	5,856	5,732	5,485	5,204	4,953
550 ± 4 э.	0,153	0,430	1,00	1,84	2,81	3,98	4,53	4,70	4,59	4,53	4,42
в.	0,153	0,431	0,996	1,847	2,804	3,981	4,555	4,650	4,622	4,528	4,416
530 ± 4 э.	0,080	0,215	0,52	0,94	1,47	2,34	2,78	2,96	3,01	3,06	3,04
в.	0,080	0,214	0,525	0,929	1,483	2,324	2,806	2,943	3,015	3,046	3,049
510 ± 4 э.	0,062	0,129	—	—	0,688	1,08	—	1,49	—	1,64	1,583
490 ± 4 э.	—	0,135	0,179	—	0,335	0,503	—	0,652	—	—	0,762
470 ± 4 э.	0,219	0,185	—	—	0,252	0,284	—	0,332	—	—	0,383
450 ± 4 э.	0,45	0,406	0,443	—	—	0,320	—	—	—	—	—
430 ± 4 э.	1,28	1,08	1,044	—	0,695	—	—	—	—	—	—

а Экспериментально полученные.

б Вычисленные.

констант, найденных для 2 н. растворов нитрата аммония при 23°, после того как сначала рассчитаны были концентрации свободного аммиака и значения $\rho a[\text{NH}_3]$ растворов. Для расчета степени образования применяли кривую образования системы аминов никеля. В расчете такого рода делали несколько пробных подстановок, до тех пор пока не достигали полного совпадения с кривой образования, вычерченной в большом масштабе (ср. [1, стр. 25]).

На основании материала табл. 49 был произведен полный расчет спектров всех аммин-ионов никеля по аналогии со сделанным ранее вычислением для аммин-ионов меди (II). Автор благодарен Йохансену за выполнение очень обширных и трудоемких расчетов. Задача заключалась в решении системы линейных уравнений. Если обозначить молярные коэффициенты экстинкции аква-иона никеля и шести ионов аминов никеля через E_0 и $E_1, E_2 \dots E_6$ соответственно, то молярную экстинкцию (E) любого раствора, состав которого дается коэффициентами α , можно записать так:

$$E = \alpha_0 E_0 + \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \alpha_3 E_3 + \alpha_4 E_4 + \alpha_5 E_5 + \alpha_6 E_6.$$

В своих вычислениях Йохансен рассматривал все семь значений E_n (включая величину E_0 , на самом деле известную) как неизвестные и для их оценки использовал все 11 измеренных растворов. Поэтому в случае каждой из девяти длин волн, для которых производили расчеты, задача заключалась в решении 11 линейных уравнений с семью неизвестными. Вычисление производили методом наименьших квадратов. Результаты приведены в табл. 50.

Из вычисленных молярных коэффициентов экстинкции аммин-ионов никеля можно повторно рассчитать экспериментально найденные средние значения экстинкции. Такой расчет был сделан, и полученные величины для исходных растворов в табл. 49 сравнили со значениями, найденными непосредственно. Можно видеть, что рассчитанные и найденные величины экстинкции для аква-ионов никеля почти одинаковы, однако это несомненно лишь потому, что только чистый водный раствор никеля дает, по существу, вычисленные значения E_0 . Более интересно то, что найденные и рассчитанные молярные коэффициенты экстинкции аммиачных растворов никеля тоже, по-видимому, совпадают в пределах экспериментальной ошибки. На основании усредненных значений Йохансен нашел среднюю ошибку экспериментальных коэффициентов экстинкции, которая должна быть равна $\sim 0,02$ единиц экстинкции, в то время как средняя ошибка вычисленных значений экстинкции аммин-ионов никеля равна величинам, данным в последней строке табл. 50. По легко

Таблица 50

ВЫЧИСЛЕННЫЕ МОЛЯРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭКСТИНКЦИИ
АММИН-ИОНОВ НИКЕЛЯ В 2 н. РАСТВОРЕ НИТРАТА
АММОНИЯ ПРИ 23°

λ (м μ)	Ni^{++}	$\text{Ni}(\text{NH}_3)^{++}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{++}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{++}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{++}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$
720	2,10	2,14	2,61	1,95	1,47	1,10	0,85
670	1,855	3,39	3,42	4,45	3,15	1,97	0,99
650	1,85	3,31	4,62	4,70	4,62	2,56	1,45
630	1,47	3,16	4,29	6,08	5,66	3,83	2,14
610	0,92	2,24	3,77	6,01	7,04	5,33	3,23
590	0,526	1,58	2,23	5,80	6,83	6,66	4,20
570	0,290	0,77	1,17	3,78	5,56	6,62	4,79
550	0,153	0,49	0,39	2,43	3,31	5,25	4,34
530	0,080	0,13	0,46	0,89	1,98	3,10	3,04
Средняя ошибка	0,02	0,12	0,17	0,18	0,16	0,07	0,03

понятным причинам средняя ошибка наименьшая для ионов гексакво- и гексамминникеля и наибольшая для промежуточных ионов.

б. Обсуждение вычисленных спектров

На рис. 13 графически представлены вычисленные спектры аммин-ионов никеля, основанные на данных, содержащихся в табл. 48 и 50. Из рисунка видно, что имеется хорошее совпадение между найденными и вычисленными коэффициентами экстинкции ионов гексакво- и гексамминникеля в разбавленных водных растворах и в 2 н. растворах нитрата аммония. Замеченное небольшое отклонение естественно объясняется влиянием высокой концентрации соли, т. е. изменением среды. При более детальном рассмотрении отдельных кривых поглощения обнаруживается, что кривая поглощения иона гексаквоникеля имеет максимум поглощения приблизительно при 657 м μ , сопровождаемый почти сглаженным минимумом при длине волны, приблизительно равной 680 м μ . Этот минимум между двумя близкими максимумами на кривых поглощения не был подтвержден Леем для 0,2 М раствора сульфата никеля [19], но, по-видимому,

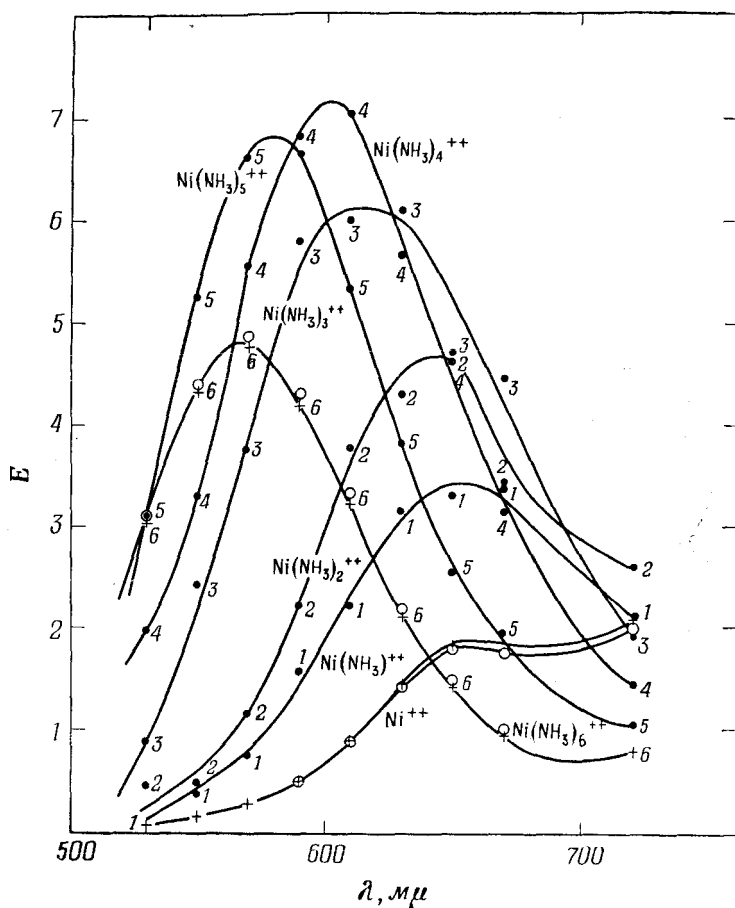


Рис. 13. Спектры поглощения аммин-ионов никеля в 2 н. растворе NH_4NO_3 при 23° . Молярный коэффициент экстинкции E (на 1 моль/л Ni при толщине слоя 1 см) представлен как функция от длины волны ($\text{м}\mu$)

Цифрами (соответствующими количеству молекул аммиака в комплексах) отмечены усредненные кривые поглощения, которым и принадлежат отдельные точки; + значения коэффициентов экстинкции акваникель- и гексамминникель-ионов в разбавленном водном растворе; ○ соответствующие значения экстинкции в 2 н. растворе NH_4NO_3 при 23° .

согласно Хаустону и др.* является реальным фактом, по крайней мере для случая растворов нитрата и хлорида никеля**. Акво-ион никеля имеет резкую полосу поглощения в синей области приблизительно при 400 мμ. Относительно поглощения аммин-ионами никеля в пределах этой области см. данные, приведенные в последней строке табл. 49, а также кривую поглощения бромида гексамминникеля в 5%-ном водном растворе аммиака, полученную Самюэлем, Ханом и Ахмадом [22].

Что касается влияния замещения аммиака, то из рис. 13 видно, что введение аммиака в акво-комплексы никеля вызывает смещение максимума поглощения в красной области в сторону более коротких длин волн, причем одновременно величина поглощения равномерно увеличивается вплоть до образования тетраамминного комплекса. Следует отметить, что этот комплекс в интервале длин волн 590—610 мμ обладает значительно большим поглощением, чем любой аммиачный раствор никеля. Если ввести еще больше аммиака в тетраамминный комплекс, поглощение уменьшается через пентаммин к гексаммину, в то время как максимум поглощения продолжает непрерывно смещаться в сторону более коротких длин волн.

Могло бы представлять некоторый интерес сравнение рассчитанных спектров поглощения аминов никеля с вычисленными автором [II, стр. 53] спектрами поглощения аминов меди (II), и найденными Колмаром и Шварцем [23], Уемурой и Суедой [24] спектрами поглощения аминов хрома (III) (последние были определены непосредственным измерением водных растворов инертных комплексных солей). В спектрах аммин-ионов хрома (III) наблюдается четкая закономерность. Здесь при введении аммиака максимум поглощения в красной области не только вполне закономерно смещается в сторону синей области, но само поглощение также монотонно увеличивается от гексаакво- до гексаммин-иона. В системе аммиачных комплексов меди (II), как и в системе аммиачных комплексов никеля, спектр регулярно изменяется при переходе от тетраамминного к пентаамминному иону с тем, однако, важным отличием, что здесь изменяется не величина поглощения, а само направление смещения максимума поглощения. Иначе говоря, в то время как введение аммиака и аминов смещает, как правило, максимум поглощения в сторону синей области спектра, спектр тетрааммина меди (II) при переходе к пентаммину смещается в сторону красной области. Аномальное поведение системы аммиачных

* См. в [20] рис. 185 и табл. 119.

** О тонкой структуре спектра поглощения акво-ионов никеля и амминов никеля вблизи инфракрасной области см. [21].

комплексов меди (II) объясняется тем, что по другим свойствам пентаминовый комплекс меди (II) тоже занимает особое положение (см., кроме того, 108). Остается выяснить, почему в системах аммиачных комплексов никеля, так же как и в аналогичных системах комплексов кобальта (III)*, светопоглощение не увеличивается при введении пятой молекулы аммиака. Автор не может дать другого объяснения, кроме того, что величина поглощения, как и положение максимума, обуславливается не энергией, а зависит в большей степени от состояния симметрии и т. п. В связи с этим важно также отметить, что ди-, три- и тетра-комплексы в системе с октаэдрически направленными валентностями существуют в двух стереоизомерных формах и что всякий раз, когда можно было определить поглощение отдельных стереоизомеров, они давали довольно различающиеся кривые поглощения**. В изученных автором системах комплексов никеля, вероятно, обе формы были почти в статистическом равновесии (ср. стр. 98), в то время как в неравновесных системах инертных комплексов могла присутствовать как одна, так и другая форма. Представляется поэтому справедливым положение, что замена однородно связанных молекул воды на молекулы аммиака приводит к смещению полосы поглощения в синюю область видимой части спектра и в то же время к увеличению в большинстве случаев светопоглощения. Кроме того, характерно, что степень смещения в синюю область спектра на одну молекулу аммиака [40—50 μ в системах комплексов меди (II) и 15—25 μ в системах комплексного никеля, хрома (III) и кобальта (III)], по-видимому, уменьшается с увеличением координационного числа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коновалов, ЖРФХО, 31, 910 (1899).
2. Dawson, McCrae, J. Chem. Soc., 77, 1239 (1900).
3. Bunsdorff, Z. anorg. Chem., 41, 185 (1904).
4. Euler, Ber. deutsch. chem. Ges., 37, 2773 (1904).
5. de Wijs, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 663 (1925).
6. King, Cruse, Angell, J. Chem. Soc., 2928 (1932).
7. Poma, Gazz. chim. Ital., 40, I, 176 (1910).
8. Ley H., Z. anorg. Chem., 164, 377 (1927).
9. Job, Ann. chim., [10] 9, 132 (1928).

* В ряду комплексов кобальта (III) моноаквопентаммин-ион имеет более низкий максимум поглощения, чем диаквотетраммин- и гексаммин-ионы даже при самых малых изменениях (см. [25]).

** См., например, [26].

10. Lamb, Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2038 (1920).
11. Chatelet, C. R., **202**, 216 (1936); J. chim. physique., **33**, 313 (1936).
12. Biltz W., Fetkenheuer, Z. anorg. Chem., **83**, 165 (1913); *ibid.*, **89**, 130 (1914).
13. Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie: System-Nummer **58**, Teil B: Die Ammine des Kobalts (1930); Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie: Nickel (1937).
14. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, II, S. 113; **116** (1910).
15. Chatelet, C. R., **204**, 857 (1937).
16. Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie: Kobalt, S. 210 (1934); Nickel, S. 466 (1937).
17. Hass, Jellinek, Z. physik. Chem., **A 162**, 153 (1932).
18. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1260 (1922).
19. Ley, Z. anorg. Chem., **164**, 395 (1927).
20. Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie: Nickel, S. 465 (1937).
21. Dreisch, Trommer, Z. physik. Chem., **B 37**, 37 (1937).
22. Samuel, Khan, Ahmad, Z. physik. Chem., **B 22**, 432 (1933).
23. Colmar, Schwartz, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3204 (1932).
24. Uémura, Suéda, Bull. Chem. Soc. Japan, **10**, 267 (1935).
25. Kiss, Czeglédy, Z. anorg. Chem., **235**, 410 (1938).
26. Uspensky, Tschibisoff, Z. anorg. Chem., **164**, 331 (1927).

IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ В СЛУЧАЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИЭТИЛЕНДИАМИН-ИОНОВ МАРГАНЦА(II), ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ

Аналогично близким по свойствам ионам кобальта (II) и никеля, ионы железа (II) и марганца (II) в водном растворе также образуют амины. Это особенно подчеркивал Вейц [1], который выделил отдельные гексамминовые соли из концентрированных аммиачных растворов солей марганца (II) и железа (II), содержащих аммонийную соль. При этом Вейц принимал меры, предотвращающие растворы от окисления. Единственное сообщение об устойчивости рассматриваемых аминов сделано Бржезиной [2]. На основании данных исследования с ртутным капельным электродом (см., кроме того, табл. 9, стр. 77) он вычислил довольно маловероятную константу устойчивости в случае образования иона гексамминмарганца (II). При изучении комплексообразования в аммиачных растворах марганца (II) и железа (II) нельзя ожидать чего-либо существенно нового, имея в виду исследования, уже проведенные с аналогичными системами аминов. Поэтому автор предпочел провести сравнительное изучение образования комплексов в растворах солей марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля, содержащих этилендиамин. Результаты этого исследования, в котором ступенчатые константы устойчивости были получены на основании измерений со стеклянным и водородным электродами, коротко можно резюмировать следующим образом:

1) все двухзарядные ионы изученных металлов группы железа имеют по отношению к этилендиамину координационное число 6;

2) устойчивость, которая значительно больше, чем у соответствующих аммиачных комплексов, равномерно возрастает в ряду: марганец, железо, кобальт, никель;

3) ступенчатое образование гексамминовых комплексов происходит в основном статистически, если принять во внимание, что каждая из добавленных молекул амина занимает два координационных места (см., кроме того, стр. 97 в теоретической части данной работы).

В соответствии с литературными данными этилендиаминовые комплексы марганца (II) и железа (II) до сих пор не были

изучены. Однако многочисленные этилендиаминовые соли кобальта (II) и никеля, оказывается, были приготовлены главным образом в форме моно- и триэтилендиаминовых комплексов, поскольку тетраминный комплекс обычно довольно неустойчив *. То, что ион триэтилендиаминникеля является настолько устойчивым, что он в водном растворе практически не отщепляет этилендиамина, видно из вычисленных автором констант устойчивости. Ранее на это обстоятельство указывали Вернер и Шпрук на основании определений точек замерзания [4].

Иноуэ [5] измерял поглощение света в растворах солей моно- ди- и триэтилендиаминникеля. Он установил, что максимум поглощения смещается к синей области спектра каждый раз, когда две молекулы воды замещаются молекулой этилендиамина (ср. со спектрами ионов аммиакатов никеля, стр. 202).

1. Экспериментальные подробности измерений с водородным электродом

Кривые образования для систем этилендиаминовых комплексов были лишь частично получены прежде применяемым методом измерения в заранее приготовленных растворах со стеклянным электродом. Обычно потенциометрическое титрование растворов солей металлов проводили с использованием концентрированного водного раствора этилендиамина, причем концентрацию водородных ионов определяли после каждого прибавления этилендиамина с водородным электродом. Применение этого электрода оказалось возможным, поскольку изучаемые этилендиаминовые системы комплексов не отравляют или только слегка отравляют его. Кроме того, применение водородного электрода целесообразно еще и потому, что легко окисляющиеся системы комплексов, таким образом, автоматически оказывались в восстановительной среде. Применяемые приборы и методика по существу были такими же, как и описанные Михаэлисом [6].

Титруемый раствор вливали в коническую колбу, объемом 125 мл. Колбу закрывали резиновой пробкой с несколькими отверстиями для электродов и т. д.

При титровании с помощью водородного электрода в резиновую пробку помещали платинированный платиновый электрод вместе с вводящей и выводящей трубками для водорода. Кроме того, в одно из отверстий пробки вводили точно отградуированную бюретку на 10 мл со стеклянным краном, оканчивающуюся капилляром, и, наконец, агаровый мостик, насыщенный хлоридом калия. Устройство было смонтировано таким образом, что

* См. [3]. Ср. также стр. 100 настоящей работы.

трубки, снабжающие сосуд с электродом, были или гибкими или подвижными, что позволяло весь сосуд с его содержимым механически встряхивать после каждого приливания раствора из бюретки. Это не только обеспечивало хорошее перемешивание, но позволяло также смыть жидкостью последнюю каплю с кончика бюретки, избавляя от необходимости погружать его в раствор. Используемый в опытах водород или азот очищали пропусканием над медью при 450° и подводили к сосуду с электродом по изогнутой медной трубке. Для удобства она была сделана так, чтобы ее можно было легко переключать с водорода на азот. Для работы использовали платинированный платиновый электрод обычного типа с вплавленной платиновой проволокой и ртутным контактом. Активная часть электрода представляла собой маленькую пластинку из платиновой фольги приваренную к платиновой проволоке. После использования платиновый электрод очищали азотной кислотой. Если с течением времени он давал менее воспроизводимые результаты, его заменяли новым, свежеплатинированным электродом. На конце, погружаемом в жидкость электродного сосуда, агаровый мостик был снабжен непритертым «шлифом» без смазки, и таким путем устанавливался удовлетворительный контакт с насыщенным каломельным электродом, который использовали как стандартный электрод сравнения. С агаровым мостиком можно было производить несколько титрований без повторного его наполнения: между опытами его хранили в насыщенном растворе хлорида калия. Все поверхности насыщенных растворов хлорида калия покрывали пленкой парафина, чтобы предотвратить упаривание и выпадение хлорида калия на стенках стеклянного сосуда.

pH титруемых растворов вычисляли не отнесением определенного потенциала к насыщенному каломельному электроду, а измерением стандартного раствора кислоты с известной концентрацией ионов водорода и с такой же концентрацией хлорида калия, как в исследуемом растворе, непосредственно до или после каждого титрования. Диффузионным потенциалом агарового мостика пренебрегали. Это оправдано тем, что 1) можно считать, что данный диффузионный потенциал очень мал и 2) постоянный диффузионный потенциал не влияет на расчет состояния равновесия в растворе. Однако могли возникнуть возражения относительно использования агарового мостика вследствие диффузии хлорида калия через «шлиф»*.

Использовавшийся этилендиамин представлял собой технический продукт в виде 62%-ного водного раствора, который

* См. [7].

дополнительно очищали перегонкой, причем собирали среднюю фракцию (почти 80% от общего количества), кипящую при 113—117°. Полученный таким образом почти 10 М раствор этилендиамина использовали непосредственно как титрующий раствор во всех опытах, что осуществимо было только в том случае, если обеспечивали медленное истечение довольно вязкого раствора. Раствор этилендиамина постоянно защищали от двуокиси углерода воздуха. Точную концентрацию растворов устанавливали ацидиметрическим титрованием из той же 10-миллилитровой бюретки, которую использовали в потенциометрических титрованиях. Этилендиамин титровали как двухкислотное основание, применяя метиловый оранжевый в качестве индикатора.

При потенциометрическом титровании систем окисляющихся комплексов не учитывали возможное загрязнение титрующего раствора кислородом воздуха. При нормальных условиях работы потенциал устанавливался быстро, обычно в течение нескольких минут. Для измерения применяли потенциометр системы Лидса и Норсрупа в сочетании с зеркальным гальванометром обычного типа. Все титрования проводили в большом электрически регулируемом термостате при температуре $30,0 \pm 0,1^\circ$.

2. Метод вычисления кривой образования для систем этилендиаминовых комплексов металлов

В отличие от аммиака, этилендиамин способен присоединить два иона водорода; это несколько усложняет расчет кривой образования для систем этилендиаминовых комплексов на основании измерения только водородных ионов. Как принято в химии комплексных соединений, обозначим этилендиамин через «en» и две его кислотные формы через «enH⁺» и «enH₂⁺⁺». Две ступенчатые константы кислотной диссоциации обозначим через „ k_{enH_2} “ и „ k_{enH} “ соответственно. Кроме того, введем следующие величины для кислотно-основной системы этилендиамина:

$$C'_{en} = [en] + [enH^+] + [enH_2^{++}], \quad (1)$$

$$C_s = [enH^+] + 2[enH_2^{++}], \quad (2)$$

$$\alpha_{en} = \frac{[en]}{C'_{en}} = \frac{k_{enH_2} \cdot k_{enH}}{k_{enH_2} \cdot k_{enH} + k_{enH_2} [H^+] + [H^+]^2}, \quad (3)$$

$$\bar{n}_{en} = \frac{C_s}{C'_{en}} = \frac{k_{enH_2} [H^+] + 2[H^+]^2}{k_{enH_2} \cdot k_{enH} + k_{enH_2} [H^+] + [H^+]^2}. \quad (4)$$

Выражения для α_{en} и \bar{n}_{en} , т. е. соответственно для доли этилендиамина, присутствующего в виде свободного этилендиамина, и среднего числа водородных ионов, связанных в «комплекс» с этилендиаминном, были получены путем использования обычных выражений для констант кислотной диссоциации*.

Кроме концентрации водородных ионов, при титровании известна общая концентрация этилендиамина (C_{en}), концентрация соли металла (C_{Me}), а также концентрация связанной кислоты (C_s), которая равна общей концентрации кислоты за вычетом концентрации свободных водородных ионов. Задача заключается в том, чтобы рассчитать функцию образования \bar{n} , или среднее число связанных в комплекс молекул этилендиамина, приходящихся на один атом металла, наряду с концентрацией свободного этилендиамина, не связанного ни с водородными ионами, ни с ионами металла.

Функцию образования можно вычислить по следующему уравнению:

$$C_{\text{en}} = [\text{en}] + [\text{enH}^+] + [\text{enH}_2^{++}] + \bar{n}C_{\text{Me}} = C'_{\text{en}} + \bar{n}C_{\text{Me}}. \quad (5)$$

Решая (5) относительно \bar{n} и вводя \bar{n}_{en} и C_s посредством (4), получим

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{en}} - \frac{C_s}{\bar{n}_{\text{en}}}}{C_{\text{Me}}}. \quad (6)$$

Сочетание (3) и (4) приводит к концентрации** свободного аммина

$$[\text{en}] = C_s \cdot \frac{\alpha_{\text{en}}}{\bar{n}_{\text{en}}} \quad (7)$$

или

$$\text{p}[\text{en}] = \lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}} - \lg C_s. \quad (8)$$

Можно видеть, что \bar{n} и $\text{p}[\text{en}]$ легко вычислить, если известны \bar{n}_{en} и $\frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$. Кроме того, обе эти величины можно вычислить при помощи уравнений (3) и (4), если только известны кислотно-основные константы этилендиамина.

* Выражения (3) и (4) представляют собой частный случай ранее выведенных формул (10) и (8) на стр. 30 и 29, в которые введены обратные значения констант диссоциации вместо применявшихся констант устойчивости.

** При всех титрованиях концентрация этилендиамина была так мала (менее чем 1 М), что не было необходимости, как в опытах при высоких концентрациях аммиака (стр. 142), делать различия между концентрацией и активностью.

3. Вычисление кислотно-основных констант этилендиамина при концентрациях соли, соответствующих ее концентрациям в опытах по титрованию

Поскольку нитраты не только в кислых и нейтральных, но также и в слабощелочных растворах мешают в работе с водородным электродом, было решено проводить все измерения в среде, содержащей хлориды, главным образом в 1 н. растворе хлорида калия. Из обсуждения на стр. 192 следует, что в 1 н. растворах хлоридов кобальта (II) и никеля не происходит заметного образования хлоро-комплексов, и так как условия в 1 н. растворах хлоридов железа (II) и марганца (II) [8], несомненно, почти такие же, то едва ли могут возникнуть серьезные возражения против применения указанной концентрации хлорида калия. В этом случае одна из деталей эксперимента заключалась в титровании раствора соляной кислоты и соли металла следующих начальных концентраций*:

$$C_{Me}^0 \sim 0,1M, \quad C_{HCl}^0 = 0,2 \text{ или } 0,5 \text{ н. и } C_{KCl}^0 = 1 \text{ н.}$$

9,74 M раствором этилендиамина, о чем уже сказано было выше. Чтобы получить законное основание для расчета в системах этилендиаминовых комплексов, концентрационные константы диссоциации этилендиамина определяли при тех же условиях, при которых осуществлялось титрование систем комплексов металлов. Единственным отличием была замена комплексообразующего иона металла на некомплексообразующий ион аналогичного металла. В качестве такового использовали ион бария, и только в одном случае — в качестве пробы — ион магния. В табл. 51 и 52 представлены результаты титрования 0,2 и 0,5 н. растворов соляной кислоты (0,1 M относительно хлорида бария и 1 н. относительно хлорида калия). В этих и последующих титрованиях стандартным раствором служил раствор 0,005 н. соляной кислоты в 1 н. растворе хлорида калия (pH 2,301). В таблицах E — потенциалы, измеренные по сравнению с каломельным электродом, причем учитывается знак потенциала, и E_H^0 — нормальный потенциал,

$$E_H^0 = E_{ст.} + 0,0601 \cdot 2,301, \quad (9)$$

вычисленный из измерений стандартного раствора кислоты при 30°. В титруемых растворах $pH = -\lg [H^+]$ рассчитывали по уравнению

$$pH = \frac{E_H^0 - E}{0,0601}. \quad (10)$$

* Начальные концентрации обозначены «0» сверху для отличия от обычных концентраций.

Таблица 51

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД БАРИЯ, ЭТИЛЕНДИАМИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ 30°

Объем: 100 мл + число мл 9,74 М раствора «еп»

$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010$, $C_{\text{BaCl}_2}^0 = 0,1000$, $C_{\text{KCl}}^0 = 1,00$

№	еп, мл	— E	pH	$\bar{n}_{\text{еп}}$	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{еп}} - 1}{2 - \bar{n}_{\text{еп}}}$	$pK_{\text{енH}_2}$	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{еп}}}{1 - \bar{n}_{\text{еп}}}$	$pK_{\text{енH}}$
---	--------	-----	----	-----------------------	---	---------------------	---	-------------------

I. $E_{\text{H}}^0 = -0,2418$

1	3,270	0,8312	9,806	0,632			0,235	10,041
2	4,815	0,8529	10,168	0,429			—0,124	10,044
3	6,550	0,8661	10,388	0,315			—0,337	10,051
4	7,975	0,8736	10,513	0,259			—0,456	10,057
5	9,990	0,8817	10,648	0,2065			—0,584	10,064

II. $E_{\text{H}}^0 = -0,2418$

1	1,397	0,6837	7,353	1,478	—0,038	7,315		
2	1,497	0,6944	7,531	1,379	—0,214	7,313		
3	1,645	0,7095	7,782	1,255	—0,466	7,310		
4	1,757	0,7215	7,982	1,175	—0,673	7,309		
5	3,182	0,8301	9,788	0,648			0,265	10,053
6	4,497	0,8503	10,125	0,459			—0,071	10,054
7	6,49	0,8663	10,391	0,318			—0,331	10,060
8	9,99	0,8823	10,657	0,2065			—0,584	10,073
						$pK_{\text{енH}_2}: 7,31$	$pK_{\text{енH}}: 10,05$	

Значение $\bar{n}_{\text{еп}}$ рассчитывали как отношение общей концентрации соляной кислоты к общей концентрации этилендиамина:

$$\bar{n}_{\text{еп}} = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{ен}}}.$$

Это допустимо, так как C_s при рассматриваемых значениях pH можно принять равным C_{HCl} и так как $C'_{\text{ен}}$ равно $C_{\text{ен}}$ (когда этилендиамин не связан в комплекс с какими-либо ионами металла). Функция $\bar{n}_{\text{еп}}$ от pH представляет собой кривую образования системы $\text{еп} + 2\text{H}^+$. Константы диссоциации можно рассчитать из кривой образования обычным способом. Поскольку pH увеличивается почти на 3 единицы в интервале значений $\bar{n}_{\text{еп}}$ от 1,5 до 0,5, с достаточной точностью можно принять

Таблица 52

ТАКОЕ ЖЕ ТИТРОВАНИЕ, КАК В ТАБЛ. 51, НО С ДРУГОЙ НАЧАЛЬНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Объем: 100 мл + число мл 9,74 М раствора этилендиамина

$C_{HCl}^0 = 0,506$, $C_{BaCl_2}^0 = 0,1000$, $C_{KCl}^0 = 1,00$

№	en, мл	— E	pH	\bar{n}_{en}	$\lg \frac{\bar{n}_{en} - 1}{2 - \bar{n}_{en}}$	pK_{enH_2}	$\lg \frac{\bar{n}_{en}}{1 - \bar{n}_{en}}$	pK_{enH}
---	--------	-----	----	----------------	---	--------------	---	------------

I. $E_H^0 = -0,2405$

1	2,948	0,6506	6,824	1,764	0,510	7,334		
2	3,200	0,6684	7,120	1,622	0,216	7,336		
3	3,395	0,6786	7,290	1,528	0,050	7,340		
4	3,800	0,6961	7,580	1,367	—0,236	7,344		
5	4,495	0,7253	8,067	1,155	—0,737	7,330		
6	6,99	0,8192	9,629	0,743			0,461	10,080 ^a
7	8,745	0,8371	9,926	0,595			0,168	10,094
8	10,00	0,8453	10,063	0,520			0,035	10,098
9	12,49	0,8567	10,253	0,416			—0,147	10,106
10	15,00	0,8652	10,395	0,346			—0,273	10,119
11	19,98	0,8776	10,600	0,260			—0,454	10,146

II. $E_H^0 = -0,2403$

1	3,800	0,6965	7,590	1,367	—0,236	7,354		
2	5,600	0,7860	9,080	0,928			1,110	10,086 ^b
3	10,00	0,8447	10,056	0,520			0,035	10,091
						$pK_{enH_2}: 7,34$	$pK_{enH}: 10,08$	

^a Исправили посредством pK_{enH_2} , приняв $\alpha_{enH_2} = 0,0038$.

^b Исправили посредством pK_{enH_2} , приняв $\alpha_{enH} = 0,0165$.

величины pK констант диссоциации этилендиамина равными значениям pH при соответствующих \bar{n}_{en} или, более точно, вычислить по формулам

$$pK_{enH_2} = pH + \lg \frac{\bar{n}_{en} - 1}{2 - \bar{n}_{en}}, \quad (11)$$

$$pK_{enH} = pH + \lg \frac{\bar{n}_{en}}{1 - \bar{n}_{en}} \quad (12)$$

для величин \bar{n}_{en} больше или меньше 1, соответственно. В табл. 51 и 52 приведены значения pk_{enH_2} и pk_{enH} , вычисленные по формулам (11) и (12), за исключением двух случаев, когда \bar{n}_{en} было близко к 1 (в табл. 52: I, № 6 и II, № 2) и где вводили поправку на взаимное влияние двух констант. Разброс в значениях констант, особенно в случае pk_{enH} , можно объяснить в основном влиянием изменения концентрации соли, происходящим в процессе титрования. «Средние» значения в конце таблицы вычислены из первой части кривой титрования, где изменение концентрации соли менее явно выражено.

Кроме титрования растворов соляной кислоты, содержащих хлорид бария, этилендиамином титровали раствор хлорида магния в 0,2 н. соляной кислоте. Результаты этого титрования даны в табл. 53, из которой видно, что два вычисленных значения pk_{enH_2} хорошо согласуются с величинами, приведенными

Таблица 53

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА МАГНИЯ (1 н. ОТНОСИТЕЛЬНО KCl),
СОДЕРЖАЩЕГО СОЛЯНУЮ КИСЛОТУ, ЭТИЛЕНДИАМИНОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ 30°

Объем: 100 мл + число мл 9,74 M раствора «en»

$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010$, $C_{\text{MgCl}_2}^0 = 0,0982$. $E_{\text{H}}^0 = 0,2416$

№	en, мл	— E	pH	\bar{n}_{en}	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}} - 1}{2 - \bar{n}_{\text{en}}}$	pk_{enH_2}
1	1,400	0,6835	7,353	1,474	—0,045	7,308
2	1,550	0,6989	7,609	1,331	—0,305	7,304

$pk_{\text{enH}_2} = 7,31$, $pk_{\text{enH}} = 10,05$

№	en, мл	— E	C_{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C'_{en}	\bar{n}	p [en]
3	3,185	0,8253	0,3000	9,712	0,340	0,687	0,2835	0,173	1,051

в табл. 51. Комплексообразование между этилендиамином и ионом магния нельзя заранее исключать для более щелочной области, где \bar{n}_{en} меньше 1. Здесь вместо pk_{enH} вычисляли значения \bar{n} и p[en] по уравнениям (3), (4), (6) и (8), причем использовали величины pk_{enH_2} и pk_{enH} , полученные из соответ-

ствующих результатов титрования хлорида бария (табл. 51). Из расчета видно, что действительно имеет место образование комплексов и что, вероятно, около 17% магния присутствует в растворе в виде моноэтилендиаминового комплекса при рассматриваемых значениях $p[en]$. Отсюда получим $\lg k_1$, который оказывается равным 0,37. Эта величина довольно приемлема и указывает на то, что комплексообразование между ионом магния и этилендиамином происходит в несколько большей степени, чем между ионом магния и аммиаком (см. табл. 9, стр. 77). Титрование хлорида магния было прервано, так как при добавлении большего количества этилендиамина раствор быстро становился мутным и выпадал осадок: по-видимому, комплексообразование было недостаточным для предотвращения выпадения гидроокиси магния.

К растворам соляной кислоты, содержащим хлорид калия (см. табл. 51 и 52), добавляли хлорид бария, как уже отмечалось, в целях определения констант кислотной диссоциации этилендиамина точно при тех же концентрациях соли, как и в растворах, в которые вводили ионы металла-комплексообразователя. Поправка, внесенная в этом случае, хотя и небольшая, но все же имеет некоторое значение. Таким образом, титрованием 0,025 M раствора этилендиамина (1 н. относительно хлорида калия) 1 н. раствором соляной кислоты были найдены значения pK_{enH_2} и pK_{enH} , равные соответственно 7,29 и 10,01 (ср. константы в табл. 51 и 52). Титрованием аналогичного раствора этилендиамина в 1 н. растворе нитрата калия 1 н. раствором азотной кислоты было найдено, что pK_{enH} равно 9,94, в то время как pK_{enH_2} вообще нельзя было определить*, так как водородный электрод в растворах, содержащих нитрат, начинает давать неправильные показания: потенциалы начинают смещаться уже при pH около 8.

Кислотно-основные константы этилендиамина в разбавленном растворе были определены Бредигом [9], Бриттоном и Вильямсом [10], а также Шварценбахом [11]. Последний приводит следующие значения констант кислотной диссоциации при 20°:

$$pK_{enH_2} = 6,98 \text{ и } pK_{enH} = 9,98.$$

4. Титрование этилендиамином растворов солей марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля, содержащих соляную кислоту

Весь экспериментальный материал представлен в табл. 54—62.

* Определение pK_{enH_2} в растворе, содержащем нитрат, конечно, невозможно при использовании стеклянного электрода.

Таблица 54

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА МАРГАНЦА (II) [I н. ОТНОСИТЕЛЬНО КСИ]
ЭТИЛЕНДИАМИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ 30°

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010, \quad C_{\text{MnCl}_2}^0 = 0,1004. \quad E_{\text{H}}^0 = -0,2412,$$

$$pK_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad pK_{\text{enH}} = 10,05 (\text{№ 1—12}) \text{ и } 10,06 (\text{№ 13 и 14})$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p[en]
1	1,140	0,6353	0,1099	6,56	4,573	1,850	0,1072	0,027	5,275
2	1,290	0,6626	0,1239	7,01	3,738	1,665	0,1192	0,047	4,440
3	1,540	0,6853	0,1477	7,39	3,093	1,450	0,1365	0,113	3,796
4	1,800	0,7010	0,1726	7,65	2,682	1,310	0,1506	0,223	3,386
5	2,110	0,7151	0,2026	7,89	2,336	1,197	0,1642	0,390	3,042
6	2,580	0,7326	0,2450	8,18	1,975	1,105	0,1774	0,690	2,682
7	3,030	0,7485	0,2870	8,44	1,670	1,044	0,1868	1,027	2,380
8	3,590	0,7689	0,3381	8,78	1,300	0,981	0,1978	1,445	2,012
9	4,260	0,7939	0,3972	9,20	0,860	0,888	0,2168	1,871	1,575
10	5,030	0,8164	0,4660	9,57	0,485	0,755	0,2540	2,217	1,203
11	5,940	0,8339	0,5465	9,87	0,170	0,596	0,3180	2,408	0,892
12	7,025	0,8474	0,6374	10,09	—0,040	0,476	0,3935	2,60	0,686
13	8,500	0,8598	0,7640	10,29	—0,230	0,370	0,502	2,83	0,501
14	9,980	0,8685	0,885	10,44	—0,380	0,295	0,621	2,89	0,358

Таблица 55

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (II) [I н. ОТНОСИТЕЛЬНО КСИ]
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ 30°

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2306, \quad C_{\text{FeCl}_2}^0 = 0,0926. \quad E_{\text{H}}^0 = -0,2412,$$

$$pK_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad pK_{\text{enH}} = 10,05 (\text{№ 1—8}) \text{ и } 10,06 (\text{№ 9 и 10})$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p[en]
1	1,475	0,6406	0,1415	6,65	4,40	1,81	0,1255	0,175	5,04
2	1,760	0,6562	0,1685	6,91	3,92	1,708	0,1330	0,391	4,565
3	2,250	0,6735	0,2144	7,19	3,43	1,563	0,1443	0,774	4,08
4	2,750	0,6883	0,2608	7,44	3,01	1,419	0,1580	1,140	3,66
5	4,330	0,7450	0,404	8,39	1,73	1,057	0,209	2,195	2,385
6	4,780	0,7686	0,444	8,78	1,30	0,982	0,224	2,49	1,96
7	5,920	0,8187	0,545	9,61	0,445	0,737	0,296	2,84	1,11
8	7,120	0,8413	0,647	9,99	0,06	0,535	0,402	2,84	0,73
9	8,240	0,8533	0,740	10,19	—0,13	0,426	0,501	2,80	0,54
10	9,53	0,8627	0,847	10,34	—0,28	0,345	0,609	2,82	0,40

Таблица 56

ТАКОЕ ЖЕ ТИТРОВАНИЕ, КАК В ТАБЛ. 55, НО С ВОССТАНОВЛЕННЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (II), ПОЛНОСТЬЮ ОСВОБОЖДЕННЫМ ОТ ЖЕЛЕЗА (III)

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2306, \quad C_{\text{FeCl}_2}^0 = 0,0926, \quad E_{\text{H}}^0 = -0,2406,$$

$$pk_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad pk_{\text{enH}} = 10,05 \text{ (№ 1—12)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p [en]
1	1,513	0,6446	0,1451	6,722	4,265	1,784	0,1273	0,195	4,909
2	1,755	0,6571	0,1680	6,930	3,880	1,700	0,1332	0,382	4,524
3	2,103	0,6696	0,2005	7,138	3,520	1,592	0,1417	0,648	4,166
4	2,402	0,6788	0,2280	7,291	3,255	1,503	0,1498	0,866	3,901
5	2,752	0,6889	0,2606	7,460	2,975	1,407	0,1596	1,120	3,623
6	3,150	0,7003	0,2973	7,649	2,680	1,306	0,1712	1,407	3,330
7	3,715	0,7189	0,3489	7,959	2,250	1,172	0,1898	1,782	2,902
8	4,200	0,7389	0,3920	8,291	1,845	1,080	0,2048	2,11	2,500
9	4,335	0,7454	0,4040	8,399	1,718	1,055	0,2095	2,19	2,374
10	4,805	0,7699	0,4465	8,807	1,272	0,976	0,2253	2,50	1,929
11	5,350	0,7982	0,4940	9,278	0,780	0,865	0,2528	2,74	1,440
12	5,920	0,8193	0,5450	9,629	0,425	0,727	0,300	2,80	1,086

Таблица 57

ТИТРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА, РАСТВОРА ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (II), ПОЛНОСТЬЮ ОСВОБОЖДЕННОГО ОТ ЖЕЛЕЗА (III), КАК В ТАБЛ. 56, НО ПРИ БОЛЕЕ ВЫСОКОЙ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,532, \quad C_{\text{FeCl}_2}^0 = 0,0926, \quad E_{\text{H}}^0 = -0,2403,$$

$$pk_{\text{enH}_2} = 7,34, \quad pk_{\text{enH}} = 10,08 \text{ (№ 1—11) и } 10,09 \text{ (№ 12)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p [en]
1	2,900	0,6164	0,2745	6,258	5,222	1,921	0,2690	0,061	5,508
2	2,995	0,6258	0,2834	6,414	4,918	1,893	0,2730	0,116	5,204
3	3,500	0,6495	0,3292	6,809	4,163	1,777	0,2895	0,444	4,452
4	3,955	0,6620	0,3707	7,016	3,781	1,679	0,3052	0,735	4,071
5	4,285	0,6698	0,4000	7,146	3,550	1,610	0,3166	0,939	3,842
6	4,700	0,6785	0,4375	7,291	3,299	1,528	0,3328	1,180	3,593
7	4,985	0,6849	0,463	7,398	3,121	1,464	0,3460	1,326	3,416
8	5,515	0,6963	0,5085	7,587	2,822	1,358	0,371	1,566	3,119
9	6,005	0,7070	0,551	7,765	2,558	1,269	0,396	1,78	2,857
10	6,595	0,7213	0,606	8,004	2,232	1,170	0,427	2,06	2,534
11	7,480	0,7468	0,678	8,428	1,718	1,052	0,470	2,41	2,023
12	8,590	0,7880	0,770	9,113	0,991	0,932	0,526	2,86	1,301

Таблица 58

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II) [1] И ОТНОСИТЕЛЬНО КСИ
ЭТИЛЕНДИАМИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ 30°

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010, \quad C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,0997, \quad E_{\text{H}}^0 = -0,2405,$$

$$pk_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad pk_{\text{enH}} = 10,05 \text{ (№ 1—12)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p [en]
1	1,120	0,5826	0,1091	5,692	6,282	1,977	0,1017	0,074	6,984
2	1,490	0,6106	0,1451	6,158	5,360	1,934	0,1039	0,413	6,063
3	1,890	0,6243	0,1841	6,387	4,912	1,893	0,1062	0,781	5,616
4	2,340	0,6385	0,2279	6,622	4,459	1,830	0,1098	1,184	5,165
5	2,693	0,6503	0,2623	6,819	4,088	1,756	0,1145	1,482	4,796
6	3,088	0,6655	0,3008	7,071	3,629	1,634	0,1230	1,783	4,339
7	3,388	0,6785	0,3300	7,288	3,254	1,511	0,1330	1,976	3,965
8	3,692	0,6908	0,3596	7,493	2,921	1,394	0,1442	2,160	3,633
9	3,990	0,7023	0,3886	7,684	2,632	1,293	0,1554	2,339	3,346
10	4,390	0,7188	0,4276	7,959	2,252	1,176	0,1710	2,574	2,967
11	4,790	0,7407	0,4665	8,323	1,804	1,070	0,1878	2,795	2,520
12	5,580	0,8048	0,5434	9,389	0,668	0,829	0,2415	3,02	1,388

Таблица 59

ПОВТОРЕНИЕ ТИТРОВАНИЙ, ПРИВЕДЕННЫХ В ТАБЛ. 58

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010, \quad C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,0997, \quad E_{\text{H}}^0 = -0,2412,$$

$$pk_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad pk_{\text{enH}} = 10,05 \text{ (№ 1—6)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p[en]
1	1,493	0,6097	0,1454	6,131	5,413	1,938	0,1037	0,418	6,116
2	2,000	0,6283	0,1948	6,441	4,807	1,881	0,1069	0,881	5,515
3	2,598	0,6472	0,2530	6,756	4,206	1,782	0,1128	1,406	4,914
4	3,350	0,6757	0,3263	7,230	3,352	1,545	0,1301	1,968	4,066
5	4,425	0,7216	0,4310	7,994	2,207	1,163	0,1728	2,590	2,922
6	7,365	0,8465	0,7174	10,071	—0,019	0,489	0,4108	3,07	0,709

Таблица 60

ИЗМЕРЕНИЯ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II),
К КОТОРЫМ ДОБАВЛЕНЫ РАЗЛИЧНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНА

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010, \quad C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,0997. \quad E_{\text{H}}^0 = + 0,1165,$$

$$p k_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad p k_{\text{enH}} = 10,05 \text{ (№ 1—4)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p[en]
1	1,885	0,2667	0,1836	6,376	4,933	1,896	0,1060	0,778	5,637
2	2,693	0,2937	0,2623	6,825	4,077	1,753	0,1147	1,480	4,785
3	3,672	0,3318	0,3577	7,459	2,975	1,413	0,1423	2,160	3,687
4	4,40	0,3615	0,4286	7,953	2,260	1,178	0,1707	2,587	2,976

Таблица 61

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НИКЕЛЯ II н. ОТНОСИТЕЛЬНО КСИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА. ПРИ 30°

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010, \quad C_{\text{NiCl}_2}^0 = 0,1006. \quad E_{\text{H}}^0 = - 0,2410,$$

$$p k_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad p k_{\text{enH}} = 10,05 \text{ (№ 1—8)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p[en]
1	1,365	0,5523	0,1310	5,180	7,302	1,993	0,0995	0,318	8,005
2	1,60	0,5631	0,1534	5,359	6,946	1,989	0,0995	0,544	7,650
3	2,00	0,5789	0,1910	5,622	6,422	1,981	0,0995	0,927	7,128
4	2,50	0,5985	0,2375	5,948	5,774	1,960	0,1000	1,401	6,482
5	3,00	0,6214	0,2835	6,330	5,023	1,905	0,1023	1,858	5,773
6	3,50	0,6510	0,3291	6,821	4,090	1,748	0,1111	2,245	4,802
7	4,00	0,6726	0,3746	7,181	3,445	1,568	0,1232	2,60	4,159
8	4,495	0,6965	0,419	7,58	2,785	1,341	0,1434	2,86	3,501

Таблица 62

ИЗМЕРЕНИЯ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ,
К КОТОРЫМ ДОБАВЛЕНЫ РАЗЛИЧНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНА

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010, \quad C_{\text{NiCl}_2}^0 = 0,1006. \quad E_{\text{H}}^0 = + 0,1163,$$

$$p k_{\text{enH}_2} = 7,31, \quad p k_{\text{enH}} = 10,05 \text{ (№ 1—4)}$$

№	en, мл	— E	C _{en}	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{\text{en}}}{\alpha_{\text{en}}}$	\bar{n}_{en}	C' _{en}	\bar{n}	p[en]
1	2,504	0,2407	0,2378	9,40	5,790	1,960	0,1000	1,405	6,498
2	3,495	0,2892	0,3288	6,747	4,223	1,785	0,1088	2,264	4,935
3	4,005	0,3102	0,3748	7,096	3,585	1,620	0,1192	2,643	4,299
4	4,486	0,3323	0,418	7,464	2,967	1,410	0,1365	2,926	3,683

Под заголовком таблиц приведены начальные концентрации наряду с нормальными потенциалами, определенными по уравнению (9) из измерений стандартного раствора кислоты с $pH = 2,301$, а также с величинами pK_{enH_2} и pK_{eNH} , применявшимися для вычисления n и $p[en]$.

Как видно, к концу титрования в тех случаях, когда добавляли более 8 мл этилендиамина, использовали значения pK_{enH} , более соответствующие объему раствора, чем «средние» значения из табл. 51 и 52. В каждом случае начальный объем был равен 100 мл, титрующий раствор был 9,74 М по отношению к этилендиамину.

Растворы хлоридов металлов, содержащие соляную кислоту, в 1 н. хлориде калия готовили приблизительно из 1 М растворов хлоридов металлов, 1 н. соляной кислоты и 4 н. хлорида калия. Из этих исходных растворов готовили 100 мл начального раствора перенесением их пипеткой в мерную колбу на 97,5 мл с таким расчетом, чтобы можно было добавить 2,5 мл воды для споласкивания колбы после перенесения указанных 97,5 мл раствора в колбу для титрования. Вследствие температурного расширения растворов все операции проводили в термостате при температуре 30°. Растворы хлоридов различных металлов анализировали титрованием по Мору и Фольгарду, кроме того, растворы хлорида кобальта (II) — электролитическим определением металла в аммиачном растворе. Поскольку хлорид железа (II) в нейтральном растворе быстро окисляется кислородом воздуха, приблизительно 1 М исходный раствор этой соли делали 1 н. по отношению к соляной кислоте. Этот раствор готовили растворением аналитически чистого железа в соляной кислоте в атмосфере двуокиси углерода и анализировали (кроме титрования по методу Фольгарда) алкаиметрическим титрованием свободной соляной кислоты в атмосфере двуокиси углерода по метиловому оранжевому, а также титрованием железа (II) перманганатом. При титровании перманганатом, которое из-за наличия в растворе соляной кислоты проводили очень медленно и после добавления большого количества сульфата марганца [12] было найдено, что концентрация железа (II) составляет 0,926 М. Полученная концентрация свободной соляной кислоты была равна 1,296. Было вычислено, что общая эквивалентная концентрация хлоридов равна 3,148, что хорошо согласуется с прямым определением по Фольгарду, которое давало 3,132.

Приготовленный таким способом и проанализированный раствор хлорида железа (II), хотя и находился в атмосфере двуокиси углерода, не был полностью свободен от железа (III). Он содержал почти 0,1% железа (III), которое в процессе титрования (табл. 55) приводит к выпадению зеленоватого осадка,

содержащего гидроокись железа (III) *. В двух последующих опытах по титрованию железа (II) (табл. 56 и 57) перед титрованием устраняли следы железа (III) восстановлением в токе водорода. В качестве катализатора применяли тетрасульфонат индиго ** с несколькими каплями коллоидного палладия. Восстановление, которое подтверждалось измерением окислительно-восстановительного потенциала с гладким платиновым электродом, происходило довольно медленно, но все же заканчивалось в течение 2 час. Восстановленный раствор не давал осадка в процессе титрования этилендиамином.

За исключением осаждения гидроокиси железа (III) (табл. 55), ни в одном из титруемых растворов при титровании этилендиамином осадок не выпадал. Концентрация соляной кислоты во всех случаях была достаточной для образования аммонийной соли в начале титрования (в связи с комплексобразованием) для предотвращения выпадения осадков основных солей. Установление потенциалов происходило быстро в растворах хлоридов марганца (II) и железа (II), хотя добавление тетрасульфоната индиго в некоторой степени, по-видимому, замедляло установление потенциалов в последнем случае. В растворах кобальта (II) и особенно никеля, потенциалы устанавливались значительно медленнее. В то время как при титровании кобальта (II) постоянный потенциал устанавливался в течение 5—15 мин., в конце титрования никеля невозможно было (табл. 61) получить какие-либо постоянные значения потенциала, даже после нескольких часов ожидания. В связи с медленным установлением потенциалов и соответствующей неточностью определения концентрации водородных ионов были дополнительно произведены титрования растворов кобальта (II) и никеля с использованием стеклянного электрода. Результаты измерений приведены в табл. 60 и 62. Поскольку цилиндрический стеклянный электрод более всего подходил для измерения заранее приготовленных растворов, опыты проводили не в форме титрования, а включали измерения pH отдельных растворов, соответствующих титрованию. Согласно этому, концентрации C^0 в табл. 60 и 62 соответствуют концентрациям в 100 мл начального раствора, из которого готовили измеряемые растворы добавлением данного числа миллилитров 9,74 M раствора этилендиамина. $E_{H^+}^0$, определяемое при помощи стандартного

* О различных переходных формах между гидроокисями железа (II) и железа (III) см. [13].

** Сначала пробовали применять розиндулин и другие красители с достаточно положительным нормальным потенциалом, но они были почти нерастворимы в крепких растворах соли и, следовательно, не были пригодны как катализаторы.

раствора кислоты, соответствует потенциалам, непосредственно измеренным со стеклянным электродом, и поэтому, вообще, отличается от значений нормальных потенциалов в других таблицах, измеренных с водородным электродом.

Растворы кобальта (II), к которым был добавлен этилендиамин, быстро окислялись на воздухе*. По этой причине отдельные этилендиаминовые растворы кобальта (II) готовили добавлением концентрированного этилендиамина к растворам, через которые предварительно пропускали азот, после чего их непосредственно помещали в цилиндрический стеклянный электрод. Эта методика позволяла получить постоянные потенциалы для измеряемых растворов прежде, чем происходило в какой-либо степени окисление. Образование коричневых перекисных соединений кобальта в измеряемых растворах по-разному влияло на потенциал стеклянного электрода в зависимости от количества добавленного этилендиамина. Из четырех растворов, приведенных в табл. 60, потенциалы растворов № 1—3 при окислении изменялись в сторону меньших концентраций этилендиамина, в то время как потенциал четвертого раствора с $\bar{n} = 2,58$, наоборот, изменялся в направлении больших концентраций этилендиамина. Это легко понять, если предположить, что образовавшиеся перекисные соединения кобальта содержат 2,16—2,58 и, может быть, точно 2,5 молекулы этилендиамина на атом кобальта.

5. Обсуждение результатов

На рис. 14 приведены кривые образования изученных систем этилендиаминовых комплексов четырех металлов, основанные на данных табл. 54—62. Из рисунка видно, что четыре кривые хорошо располагаются в ряд в соответствии с увеличением устойчивости: марганец, железо, кобальт, никель и что во всех случаях комплексообразование прекращается при $\bar{n} = 3$. Кроме того, из рисунка следует, что данные титрований при помощи водородного электрода (+ и ×) и измерения со стеклянным электродом (○) хорошо согласуются между собой в случае системы комплексов кобальта, но довольно значительное отклонение имеется в верхней части кривой образования комплексов никеля. Это отклонение можно объяснить отравлением водородного электрода в соответствии с тем, что в этом случае невозможно получить постоянные значения потенциалов при титровании с использо-

* Вследствие большей устойчивости комплексов значительно быстрее, чем соответствующие аммиачные растворы кобальта (II), ср. стр. 190.

ванием водородного электрода. Отравление водородного электрода, подобное отравлению в случае титрования растворов никеля этилендиамином, было обнаружено при титровании аммиачном растворе кобальта (II), содержащего аммонийную соль. Однако отравление водородного электрода не наблюдалось ни в опытах с чистыми аммиачными растворами хлорида аммония (см. примечание на стр. 123), ни в случае титрования растворов

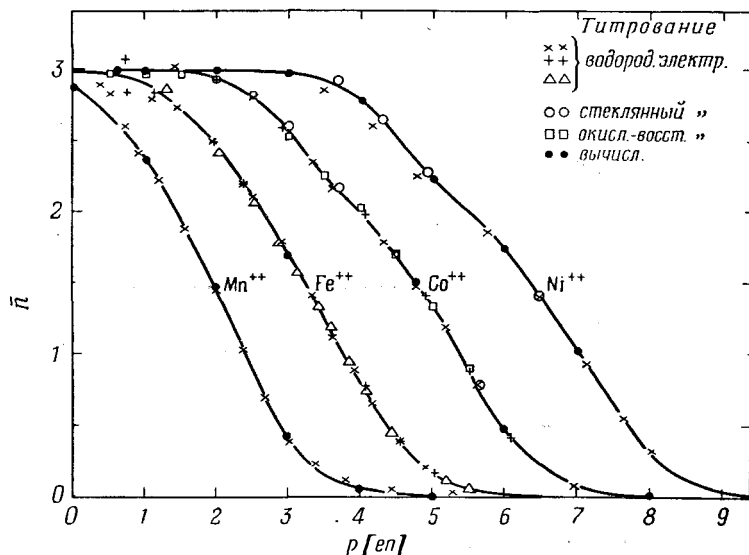


Рис. 14. Кривые образования триэтилендиамин-ионов марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля в 2 н. растворе KCl при 30°.

хлоридов марганца (II) и железа (II) этилендиамином. В системе комплексов железа (II) все результаты титрований хорошо согласуются между собой. Особенно заслуживает внимания то, что данные титрования с высокими исходными концентрациями соляной кислоты (Δ) хорошо совпадают с двумя другими титрованиями ($+$ и \times). Это свидетельствует о том, что влияние концентрации соли на изученные системы комплексов слишком мало, что и следовало ожидать. Кривые как для железа (II), так и для марганца (II) обнаруживают некоторые неправильности в верхней своей части при больших значениях n . Это можно объяснить тем, что точность вычисленных значений n при высоких концентрациях свободного этилендиамина мала,

особенно в тех случаях, когда количество этилендиамина, связанного с водородными ионами, также велико по сравнению с количеством комплексно связанного этилендиамина.

При расчете \bar{n} и $\rho[\text{en}]$ предположили, что молекулы этилендиамина, связанные в комплекс с ионами металла, не проявляют основных свойств. Это, конечно, заранее исключается при условии, что этилендиамин занимает только два координационных места. Данное предположение хорошо согласуется с тем фактом, что устойчивость во всех изученных случаях значительно больше, чем у соответствующих систем аммиачных комплексов (см. стр. 94) и что кривые одинаковой формы имеют конечное значение $\bar{n} = 3$. Правда, известны комплексы платины, у которых enH^+ является комплексно связанной частицей (см. стр. 95), но мало вероятно, что такие комплексы, даже при минимальных их концентрациях, термодинамически устойчивы в изученных здесь системах комплексов металлов. Кроме того, поскольку ввиду относительно незначительного гидролиза ионов данных металлов (см. табл. 9, стр. 77) исключено, что образование гидроксо-комплексов будет мешать образованию аминов, казалось бы, имеются все основания для расчета констант устойчивости данных аминов по найденным кривым образования.

6. Вычисление констант устойчивости

Полный расчет констант устойчивости во всех изученных системах этилендиаминовых комплексов проводили последовательным приближением, исходя из величин обратной концентрации лиганда при всех половинных значениях функции образования. Вследствие относительно большой разницы между ступенчатыми константами приближение происходило так быстро, что константы после двух или трех подстановок в формулу приближения становились постоянными. Вычисленные константы устойчивости для всех четырех систем этилендиаминовых комплексов представлены в табл. 63.

Из таблицы видно, что промежуточные и конечные ступенчатые константы существенно не различаются и что значения общей константы системы комплексов $K_3 = k_1 k_2 k_3$ действительно совпадают.

Из кривых образования (см. рис. 14) непосредственно видно, что третья молекула этилендиамина связана несколько слабее, чем первые две. В случае кривой кобальта (II) и никеля, третья ступень даже непосредственно видна по форме кривой. Вместо одной точки перегиба при $\bar{n} = 1,5$ появляются две новые точки

Таблица 63

СТУПЕНЧАТЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II), ЖЕЛЕЗА (II), КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ В 1 н. РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ^a ПРИ 30°

	$p[en]_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}}$				$\lg k_n$			
	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺
$n = 1$	2,89	4,37	5,97	7,72	2,73	4,28	5,89	7,66
$n = 2$	1,97	3,22	4,77	6,36	2,06	3,25	4,83	6,40
$n = 3$	0,80	1,93	3,08	4,53	0,88	1,99	3,10	4,55
	5,66	9,52	13,82	18,61	$\lg K_3$ 5,66	9,52	13,82	18,61

^a При этом общен концентрацией кислоты и концентрацией комплексной соли пренебрегли.

перегиба приблизительно при $\bar{n} = 2$ и 2,5. Асимметрия кривых образования, конечно, находится в соответствии с вычисленными ступенчатыми константами, но может быть объяснена в основном статистически, как это ранее подробно описывалось в главе VII, раздел 2 «Некоторые соображения по поводу систем хелатных соединений, особенно систем этилендиаминовых комплексов металлов группы железа».

При помощи вычисленных ступенчатых констант рассчитано распределение ионов марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля между различными этилендиаминовыми комплексами для ряда округленных концентраций свободного этилендиамина, т. е. значений $p[en]$. По результатам расчетов, приведенных в табл. 64, можно судить об устойчивости отдельных этилендиаминовых комплексов. Однако область существования различных комплексов лучше всего видна из рис. 22, стр. 296, который составлен на основании данных табл. 64. Вычисленные значения функции образования (приведенные в последней колонке табл. 64) графически представлены на рис. 14, откуда следует, что во всех случаях они представляют экспериментальный материал самым лучшим образом. Для дальнейшего использования в связи с некоторыми измерениями окислительно-восстановительного потенциала в смесях этилендиаминовых комплексов кобальта (II) и кобальта (III) в табл. 64 даны значения α_3 с тремя значащими цифрами для систем комплексов кобальта (II) также в случае очень малых

Таблица 64

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (II), ЖЕЛЕЗА (II), КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ
МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ
В 1 н. РАСТВОРЕ КСІ ПРИ 30°

p [en]	α_0	α_1	α_2	α_3	\bar{n}
--------	------------	------------	------------	------------	-----------

Распределение ионов марганца (II)

0	0	0,001	0,117	0,882	2,881
1	0,001	0,048	0,542	0,409	2,360
2	0,077	0,414	0,473	0,036	1,466
3	0,626	0,335	0,038	0	0,412
4	0,949	0,051	0,001	0	0,052
5	0,995	0,005	0	0	0,005

Распределение ионов железа (II)

1	0	0	0,093	0,907	2,906
2	0	0,028	0,492	0,480	2,452
3	0,017	0,333	0,592	0,058	1,690
4	0,307	0,587	0,104	0,001	0,799
5	0,837	0,160	0,003	0	0,166
6	0,981	0,019	0	0	0,019

Распределение ионов кобальта (II)

0	0	0	0,001	0,999	2,999
0,5	0	0	0,003	0,997	2,997
1	0	0	0,008	0,992	2,992
1,5	0	0	0,025	0,975	2,975
2	0	0	0,074	0,926	2,926
2,5	0	0,001	0,201	0,798	2,798
3	0	0,006	0,440	0,554	2,548
3,5	0	0,032	0,692	0,276	2,243
4	0,001	0,116	0,785	0,0988	1,983
4,5	0,012	0,306	0,655	0,0261	1,695
5	0,071	0,551	0,373	0,00469	1,311
5,5	0,251	0,617	0,132	0,000525	0,882
6	0,547	0,424	0,029	0,000036	0,482
7	0,928	0,072	0	0	0,073
8	0,992	0,008	0	0	0,008

Продолжение табл. 64

p [en]	α_0	α_1	α_2	α_3	\bar{n}
Распределение ионов никеля					
2	0	0	0,003	0,997	2,997
3	0	0	0,028	0,972	2,972
4	0	0,001	0,221	0,778	2,778
5	0	0,029	0,718	0,253	2,224
6	0,006	0,276	0,694	0,024	1,737
7	0,148	0,680	0,171	0,001	1,024
8	0,680	0,312	0,008	0	0,327
9	0,956	0,044	0	0	0,044

концентраций этилендиамина. Величины, нанесенные на кривую кобальта (рис. 14 — □), взяты из измерений окислительно-восстановительных потенциалов, которые будут обсуждаться в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weitz E., Z. angew. Chem., **37**, 391 (1924); Weitz E., Müller, Ber. deutsch. Chem. Ges., **58**, 363 (1925).
2. Březina, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **44**, 520 (1925).
3. Hieber, Levy, Z. Elektrochem., **39**, 26 (1933).
4. Werner, Spruck, Z. anorg. Chem., **21**, 210 (1899).
5. Inoue, J. Chem. Soc. Japan, **54**, 65 (1933).
6. Michaelis, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil. 10, S. 686—695 (1935).
7. Unmack Augusta, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd., **15**, № 5, 38 (1937).
8. Hass, Jellinek, Z. physik. Chem., **A 162**, 160 (1932).
9. Bredig, Z. physik. Chem., **13**, 308 (1894).
10. Britton, Williams, J. Chem. Soc., 796 (1935).
11. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, **16**, 526 (1933).
12. Kolthoff, Die Massanalyse, II, S. 300 (1928).
13. Deiss, Schikorr, Z. anorg. Chem., **172**, 32 (1928).

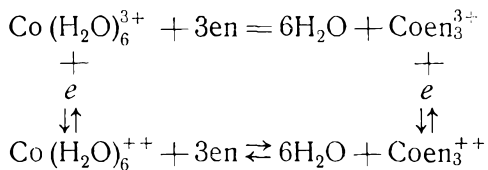
Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНА ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III) НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И КОБАЛЬТА(III)

Обычный метод определения состояния равновесия в системе, в которой взаимодействие происходит медленно, заключается в приведении системы в термодинамическое равновесие при помощи катализатора и затем в определении состава системы исследованием равновесного раствора. Для инертных аммиачных и этилендиаминовых соединений кобальта (III) очень хорошим катализатором является активированный уголь, особенно в щелочном растворе; позже это будет рассмотрено подробнее (см. стр. 246). Акво-ионы металлов в щелочных растворах в большей или меньшей степени будут превращаться в гидроксо-ионы; это может оказаться преимуществом при изучении очень прочных комплексов, где промежуточные акво-аммин-ионы обнаруживаются только при бесконечно малой концентрации в присутствии избытка аминов. Поэтому в аммиачных растворах кобальта (III) можно изучать равновесие между гексаммин-, гидроксопентаммин- и дигидроксотетрааммин-ионами, просто изменяя концентрации раствора аммонийной соли. Поскольку рассматриваемые константы кислотной диссоциации были известны или они легко определялись в отдельных опытах, можно было вычислить не только константу устойчивости для шести связанных, но также и для пяти связанных молекул аммиака, правда, последнюю с недостаточной точностью. Триэтилендиаминовый комплекс значительно более инертен, чем соответствующий аммиачный лутео-комплекс. Так, он устойчив к продолжительному воздействию концентрированных кислот и щелочей. Тем не менее предварительные опыты показали, что рассматриваемый комплекс при встряхивании с углем в сильно-щелочном растворе (например, 1 н. NaOH) частично переходит в дигидроксодиэтилендиамин-комплекс. Следовательно, здесь можно также определить константу устойчивости для связывания последней молекулы амина путем прямых опытов по установлению равновесия. Однако вследствие недостатка времени детальное изучение этого вопроса было отложено; вместо этого определена константа устойчивости иона триэтилендиаминкобальта (III) совсем другим методом, а именно: измерением

окислительно-восстановительного потенциала систем из этого комплекса и соответствующего комплекса кобальта (II). Таким образом можно вычислить константу устойчивости комплекса триэтилендиаминкобальта (III), так как окислительно-восстановительный потенциал систем аква-ионов кобальта известен из литературы, а константа устойчивости триэтилендиаминкобальта (II) — из измерений, приведенных в предыдущей главе.

Хорошо известно, что обычно не существует трудностей при определении потенциала систем инертных комплексов (с одинаковой стехиометрической формулой), различающихся лишь электрическим зарядом. Примером этого служит точно определенный окислительно-восстановительный потенциал системы ферро-феррицианидных ионов.

Положение несколько отличается только в том случае, когда инертным является комплекс одной из ступеней окисления. Тогда измерение окислительно-восстановительного потенциала возможно только при условии, что инертный комплекс или заранее существовал или приведен в равновесие с компонентами — составными частями системы — под влиянием катализатора. Что это так, легко понять, если рассмотреть приведенный ниже циклический процесс:



В выбранном примере можно переходить обратимо от иона гексаакобальта (III) через систему комплексов кобальта (II) к триэтилендиаминовому иону кобальта (III). Это непосредственно показывает, что окислительно-восстановительный потенциал системы комплексных ионов можно определять только при условии, что комплексы кобальта (III) находятся во взаимном равновесии. В случае неравновесной системы комплексов кобальта (III) можно предположить, что металлический электрод и система комплексов кобальта (II) совместно действуют как катализатор и постепенно устанавливают равновесие в системе комплексов кобальта (III). Что дело обстоит именно так, можно показать непосредственно некоторыми опытами с аммиачными растворами кобальта (III) (см. стр. 245).

Как уже упоминалось, ион триэтилендиаминкобальта (III) частично превращается в дигидроксодиэтилендиамин-ион в сильно щелочном растворе в присутствии угля; но в менее щелочных растворах, например в амин-аммонийных буферных рас-

творах, равновесие полностью смещается в сторону триэтилендиаминного комплекса. Поэтому этот комплекс можно считать термодинамически устойчивым и, вероятно, именно поэтому растворы иона триэтилендиаминкобальта (III), к которым была добавлена соль кобальта (II) и такое большое количество этилендиамина, что концентрация иона триэтилендиаминкобальта (II) была заметной, имели исключительно хорошо определяемые потенциалы с гладким платиновым электродом. Измерения окислительно-восстановительного потенциала амминов кобальта (III) в аммиачном растворе кобальта (II) были ранее проведены Ламом и Ларсоном [1], но только в растворах, где система комплексов кобальта (III) не была в равновесии с концентрацией аммиака (см. далее стр. 251). Соответственно были получены лишь плохо воспроизводимые потенциалы. Наконец, можно упомянуть, что именно краткая статья Томичека и Фрейбергера [2] впервые привела автора к мысли, что окислительно-восстановительный потенциал системы комплексов кобальта (II) и кобальта (III) хорошо устанавливается при определенных условиях. Эти исследователи показали, что малые количества соли кобальта (II) в аммиачном растворе могут быть определены с большой точностью путем потенциометрического титрования феррицианидом.

Измерения, о которых будет идти речь в настоящей главе, включают частично потенциометрическое титрование соли кобальта (II) феррицианидом при постоянной концентрации этилендиамина, частично аналогичные титрования смесей соли триэтилендиаминкобальта (III) и соли кобальта (II) при различных концентрациях этилендиамина. Первые из упомянутых измерений показали, что окислительно-восстановительный потенциал хорошо определялся и был постоянным для растворов с различными соотношениями солей кобальта (II) и (III), в то время как измерения с различными концентрациями этилендиамина давали удовлетворительное подтверждение кривой образования системы этилендиаминовых комплексов кобальта (II) (полученной, как описано в предыдущей главе, путем измерений с водородным электродом). Окислительно-восстановительный потенциал системы акво-ионов кобальта (который так высок — почти 1,8 в по сравнению с нормальным водородным электродом, — что его можно измерить только в сильноокислом растворе) автор не определял, а вычислял на основании результатов измерений, имеющих в литературе. Комбинацией найденных нормальных потенциалов с известной общей константой устойчивости системы комплексов кобальта (II) ($K_3 = 10^{13.82}$) была вычислена соответствующая константа для системы этилендиаминовых комплексов кобальта (III). Полученное значение ($K_3 = 10^{48.69}$

в 1 н. растворе соли при 30°), соответствующее сродству в 67,3 ккал, свидетельствует о чрезвычайно высокой прочности комплексов.

1. Измерения

окислительно-восстановительного потенциала системы триэтилендиаминкобальт (III)- и этилендиаминкобальт (II) - ионов

За исключением небольших изменений, экспериментальная установка была такой же, как при потенциометрическом титровании с водородным электродом кислых растворов солей металла этилендиамином. В резиновой пробке (см. стр. 207) было проделано отверстие еще для одной бюретки, кроме той, которую применяли для крепкого раствора этилендиамина. Кроме этого, отличие заключалось в замене платинированного платинового электрода одним (или более) гладким платиновым электродом.

В табл. 65 представлены результаты титрования в атмосфере азота раствора соли кобальта (II), содержащего соляную кислоту, феррицианидом калия после добавления избытка

Таблица 65

ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II) ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ ПОСЛЕ ДОБАВЛЕНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНА ПРИ 30°

Объем: 100 мл + 4 мл 9,74 М раствора «еп» + число мл 0,504 М раствора $K_3Fe(CN)_6$

$$C_{HCl}^0 = 0,2010, \quad C_{CoCl_2}^0 = 0,01987, \quad C_{KCl}^0 = 1,00, \quad E_{aH}^0 = -0,2320$$

№	$K_3Fe(CN)_6$, мл	E	E_H	$\alpha_{окисл.}$	$0,06 \lg \frac{\alpha_{окисл.}}{1 - \alpha_{окисл.}}$	$E_{окисл.-восст.}^0$
1	0,100	-0,5984	-0,3664	0,0254	-0,0952	-0,2712
2	0,220	-0,5753	-0,3433	0,0559	-0,0737	-0,2695
3	0,440	-0,5567	-0,3247	0,112	-0,0540	-0,2707
4	0,858	-0,5365	-0,3045	0,218	-0,0333	-0,2712
5	1,645	-0,5125	-0,2805	0,418	-0,0086	-0,2719
6	2,000	-0,5038	-0,2718	0,508	+0,0008	-0,2726
7	2,749	-0,4842	-0,2542	0,699	+0,0220	-0,2742
8	3,204	-0,4679	-0,2359	0,814	+0,0385	-0,2744
9	3,708	-0,4328	-0,2008	0,941	+0,0723	-0,2731
10	3,900	(-0,366)	(-0,134)	0,990	+0,1199	(-0,254)
11	3,945	+0,09				
12	3,975	+0,13				

этилендиамина. Из таблицы видно, что имеется отчетливый скачок потенциала после добавления эквивалентного количества, т. е. 3,94 мл 0,504 М раствора феррицианида калия. Концентрацию используемого раствора феррицианида устанавливали по навеске чистой перекристаллизованной соли. Кроме E -потенциалов (принимая во внимание знак относительно каломельного электрода), в таблице приведены потенциалы по сравнению с нормальным водородным электродом. Эти величины обозначены E_H и рассчитаны на основании непосредственно измеренных потенциалов по уравнению $E_H = E - E_{aH}^0$, в котором E_{aH}^0 в отличие от ранее рассчитанного нормального потенциала E_H^0 (см. стр. 211) представляет собой потенциал каломельного электрода относительно раствора с активностью водородных ионов, равной 1. При расчете E_{aH}^0 коэффициент активности соляной кислоты в стандартном растворе кислоты, 1 н. относительно хлорида калия, приравнивали 0,712 [3], откуда следовало $E_{aH}^0 = 0,0088 + E_H^0$. При расчетах, вероятно, не учитывали малый диффузионный потенциал в системе:

0,005 н. HCl	насыщенный	раствор кобальта
в 1 н. KCl	раствор KCl	в 1 н. KCl

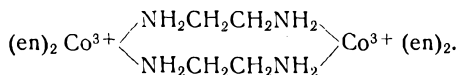
Однако в большинстве случаев E_{aH}^0 приводили к давлению водорода, равному 1 ат. Обозначение E_{aH}^0 (привед.) показывает в дальнейшем, что такое исправление сделано. Величиной $\alpha_{\text{окисл.}}$ обозначена доля общей концентрации кобальта, присутствующего в виде комплекса кобальта (III). Используя эту величину, окислительно-восстановительный потенциал системы триэтилендиаминкобальт (III)- и триэтилендиаминкобальт (II)-ионов вычисляли по уравнению

$$E_{\text{окисл.-восст.}}^0 = E_H - 0,0601 \lg \frac{\alpha_{\text{окисл.}}}{1 - \alpha_{\text{окисл.}}}. \quad (1)$$

Результаты расчета приведены в последней колонке таблицы.

На рис. 15 графически представлены данные табл. 65, указывающие на изменение E_H и постоянство окислительно-восстановительного потенциала для значений $\alpha_{\text{окисл.}}$ в интервале 0,025—0,94. На основании данных табл. 65 и рис. 15 можно сделать вывод, что комплексные ионы кобальта, обуславливающие окислительно-восстановительный потенциал, отличаются один от другого только одним зарядом и, следовательно, неизбежно должны быть мономерными (так как кривая титрования симметрична). В ряде последних работ Бринцингер с сотрудниками [4] полагают, что они установили путем измерений скорости диализа димерность иона триэтилендиаминкобальта (III)

в отличие, например, от ионов триэтилендиаминхрома (III) и гексамминкобальта (III). Бринцингер в последней из упомянутых работ предполагает, что рассматриваемый ион имеет такое строение:



Этот результат является прежде всего маловероятным; его нельзя проверить при посредстве измерений, принятых в настоящей работе. В связи с этим автор хотел бы еще раз указать

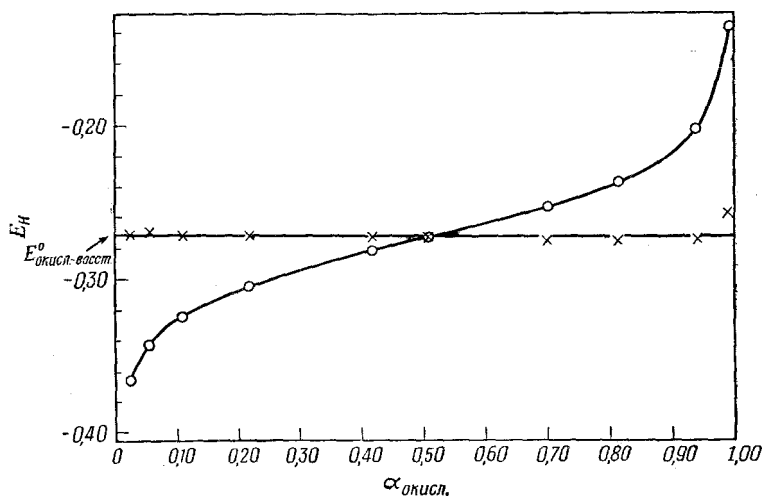


Рис. 15. Оксидиметрическое титрование (феррицианидом калия в 1 н. растворе хлорида калия при 30°) раствора CoCl_2 , к которому был добавлен избыток этилендиамина.

Ордината — значения E_H , или потенциал относительно нормального водородного электрода; абсцисса — $\alpha_{\text{окисл.}}$, или часть общего количества кобальта, которая окислилась до кобальта (III). O потенциалы E_H при титровании; X вычисленные значения нормального потенциала $E_{\text{окисл.-восст.}}^0$.

(см. стр. 79) на то, что большая часть результатов, позднее полученных Бринцингером с сотрудниками измерением скорости диализа, едва ли может выдержать критическую проверку*.

В табл. 66 приведены результаты опытов, в которых раствор кобальта (II), содержащий соляную кислоту, титровали этилендиамином в атмосфере азота после добавления почти поло-

* Шмиц-Дюмон [5] уже критиковал работы Бринцингера с сотрудниками. См. также [6].

Таблица 66

ИЗМЕРЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА РАСТВОРА ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II), К КОТОРОМУ ДОБАВЛЯЛИ ФЕРРИЦИАНИД КАЛИЯ И РАЗЛИЧНОЕ ИЗБЫТОЧНОЕ КОЛИЧЕСТВО ЭТИЛЕНДИАМИНА ПРИ 30°

Объем: 100 мл + число мл 9,74 М раствора «еп»,
 $C_{\text{HCl}}^0 = 0,2010$, $C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,01987$, $C_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}^0 = 0,01004$,
 $C_{\text{KCl}}^0 = 1,00$, $E_{\text{aH}}^0 = -0,2322$

№	еп, мл	E	E _H	E _{окисл.-восст.} ⁰	C _{еп}	p [en]	C _{KCl}
1	4,00	—0,5030	—0,2708	—0,2713	0,375	0,50	0,962
2	6,00	—0,5036	—0,2714	—0,2719	0,551	0,31	0,943
3	10,00	—0,5046	—0,2724	—0,2729	0,885	0,08	0,910

вины эквивалентного количества феррицианида калия. В таблице указан окислительно-восстановительный потенциал при трех концентрациях этилендиамина, которые настолько высоки, что вся соль кобальта (II) превращалась в триаминный комплекс. Из таблицы видно, что увеличение концентрации этилендиамина до некоторой степени влияет на окислительно-восстановительный потенциал. Это влияние слишком мало, чтобы его можно было объяснить только изменением общей солевой поправки, учитывая, что раствор, кроме двух- и трехзарядных ионов кобальта, содержит четырехзарядные ионы ферроцианида. В двух опытах смеси соли триэтилендиаминкобальта (III) и соли кобальта (II) титровали непосредственно этилендиамином при полном отсутствии ионов ферроцианида. Хлорид триэтилендиаминкобальта (III), применявшийся для этих целей, готовили согласно методике Гросмана и Шюка [7]*, перекристаллизовывали из спирта и высушивали при 90—100°. Эквивалентный вес чистой высушенной соли определяли титрованием по Фольгарду. Было найдено, что он составляет 114,9, тогда как теоретическое зна-

* Гросман и Шюк готовили данную лутео-соль окислением раствора хлорида кобальта (II) с этилендиамином, добавленным в избытке, воздухом и разложением получившегося перекисного соединения кобальта при выдерживании его в течение 1 часа на водяной бане. Автор рекомендует добавление небольшого количества активированного угля, который позволяет полностью избежать образования перекисных соединений кобальта и получить непосредственно лутео-соль с выходом почти 100%. Ввиду того, что Бринцингер с сотрудниками утверждали в противоположность настоящему исследованию, что ион триэтилендиаминкобальта (III) является димером, можно указать, кроме того, что оба метода получения привели к соли с идентичным внешним видом и одинаковыми свойствами (растворимостью, точкой разложения и т. д.).

чение равно 115,2. Результаты двух титрований этилендиамином приведены в табл. 67 и 68. В обоих случаях потенциал определяли, используя три различных платиновых электрода. Чтобы лучше оценить постоянство потенциалов (обозначенных через

Таблица 67

ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНОМ РАСТВОРА ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II), СОДЕРЖАЩЕГО ХЛОРИД ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III), ПРИ 30°

Объем: 100 мл + число мл 9,74 М раствора «еп»,

$$C_{\text{HCl}}^0 = 0,2003, C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,0997, C_{\text{Coen}_3\text{Cl}_3}^0 = 0,01010, C_{\text{KCl}}^0 = 1,00,$$

$$E_{\text{aH}}^0 (\text{привед.}) = -0,2355$$

№	еп, мл	E_1	E_2	E_3	E_{H}	$E_{\text{окисл.-восст.}}$	p [en]
1	1,90	-0,3447	-0,3464	-0,3427 (12')	-0,1087	-0,0489	5,61
		-0,3440	-0,3456	-0,3430 (31')			
2	2,34	-0,4038	-0,4037	-0,4025 (39')	-0,1658	-0,1060	5,15
		-0,4013	-0,4015	-0,4013 (47')			
		-0,4013	-0,4013	-0,4012 (60')			
3	2,695	-0,4390	-0,4392	-0,4392 (70')	-0,1211	-0,1413	4,80
		-0,4366	-0,4365	-0,4366 (104')			
4	3,088	-0,4722	-0,4728	-0,4724 (113')	-0,2354	-0,1756	4,36
		-0,4714	-0,4714	-0,4714 (121')			
		-0,4709	-0,4709	-0,4709 (131')			
5	3,99	-0,5269	-0,5269	-0,5269 (143')	-0,2915	-0,2317	3,33
		-0,5270	—	— (155')			
6	4,395	-0,5398	-0,5398	-0,5398 (164')	-0,3043	-0,2445	2,96
7	4,79	-0,5482	-0,5482	-0,5482 (168')	-0,3127	-0,2529	2,52
8	5,58	-0,5537	-0,5537	-0,5537 (175')	-0,3182	-0,2584	1,39
9	6,50	-0,5543	-0,5543	-0,5543	-0,3188	-0,2590	0,91
10	7,50	-0,5545	-0,5546	-0,5546	-0,3191	-0,2593	0,67
11	10,00	-0,5552	-0,5552	-0,5552 (205')	-0,3197	-0,2599	0,36

E_1 , E_2 и E_3), в табл. 67 указано время отсчета показаний в минутах, считая от начала опытов. В обеих таблицах E_{H} представляет собой среднее значение потенциала по сравнению с нормальным водородным электродом, вычисленное при помощи данного значения $E_{\text{aH}}^0 \cdot E_{\text{окисл.-восст.}}$ рассчитано по уравнению

$$E_{\text{окисл.-восст.}} = E_{\text{H}} - 0,0601 \lg \frac{C_{\text{Coen}_3\text{Cl}_3}}{C_{\text{CoCl}_2}}$$

и означает соответственно окислительно-восстановительный потенциал системы триэтилендиаминовых комплексов кобальта (III) и ионов кобальта (II) при соответствующих значениях $p[en]$. Данные значения $p[en]$ найдены методом графической интерполяции из числа миллилитров этилендиамина, добавленных в аналогичных титрованиях с водородным электродом (табл. 58—60, стр. 218 и 219). Это справедливо, поскольку растворы, которые ранее титровали потенциометрически с водородным электродом, были полностью идентичны растворам, титруемым здесь, за исключением малых количеств лутео-соли кобальта (III).

Таблица 68

ТАКОЕ ЖЕ ТИТРОВАНИЕ ПРИ 30°, КАК И В ТАБЛ. 67, НО С ДРУГОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СОЛИ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III)

$$C_{HCl}^0 = 0,2007, \quad C_{CoCl_2}^0 = 0,0997, \quad C_{Coen_3Cl_3}^0 = 0,00299,$$

$$C_{KCl}^0 = 1,00, \quad E_{aH}^{0l} \text{ (привед.)} = -0,2356$$

№	ен, мл	E_1	E_2	E_3	E_H	$E_{\text{окисл.-восст.}}$	$p[en]$
1	1,49	-0,2890	-0,3020	-0,2920	-0,0586	-0,0329	6,09
2	1,89	-0,3715	-0,3765	-0,3741	-0,1378	-0,0463	5,62
3	2,34	-0,4308	-0,4324	-0,4317	-0,1961	-0,1046	5,15
4	2,693	-0,4667	-0,4672	-0,4668	-0,2313	-0,1398	4,80
5	3,085	-0,5014	-0,5017	-0,5015	-0,2659	-0,1744	4,36
6	3,385	-0,5224	-0,5224	-0,5224	-0,2908	-0,1983	3,99
7	3,70	-0,5447	-0,5447	-0,5447	-0,3091	-0,2176	3,63
8	3,99	-0,5579	-0,5580	-0,5580	-0,3214	-0,2309	3,33
9	4,395	-0,5708	-0,5708	-0,5708	-0,3352	-0,2437	2,96
10	4,79	-0,5791	-0,5791	-0,5791	-0,3435	-0,2520	2,52
11	5,58	-0,5847	-0,5847	-0,5847	-0,3491	-0,2576	1,39
12	6,50	-0,5853	-0,5853	-0,5853	-0,3497	-0,2582	0,91
13	7,50	-0,5856	-0,5856	-0,5856	-0,3500	-0,2585	0,67
14	10,00	-0,5862	-0,5862	-0,5862	-0,3506	-0,2591	0,36

Из табл. 67 и 68 видно, что потенциалы плохо воспроизводятся лишь в начале титрований при больших значениях $p[en]$, когда количество триэтилендиаминкобальта (II) незначительно, но потенциалы согласуются для всех трех платиновых электродов уже при $p[en] \sim 5$. На рис. 16 вычисленные потенциалы $E_{\text{окисл.-восст.}}$ представлены как функция $p[en]$. Из рисунка видно, что результаты двух титрований с различной концентрацией солей кобальта (III) попадают точно на одну и ту же кривую во всей изученной области. Количество молекул этилендиа-

Эти величины приведены в табл. 69 наряду со значениями функции образования системы комплексов кобальта (II), рассчитанными по уравнению (2). Эти величины [обозначенные через \bar{n} (дифф.)] сравниваются в таблице с величинами \bar{n} , которые рассчитаны прямо по кривой образования системы комплексов кобальта (II) на рис. 14 [\bar{n} (интегр.)]. Кроме того, проведено сравнение со значениями \bar{n} [\bar{n} (вычисл.)], приведенными в табл. 64 и рассчитанными непосредственно по вычисленным константам кобальта (II). Соответствие между значениями функции образования, полученными различными методами, является настолько удовлетворительным, насколько можно было ожидать. В предпоследней колонке табл. 69 приведены значения нормального

Таблица 69

ФУНКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ИЗМЕРЕНИЙ С ВОДОРОДНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ И ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ ИОНОВ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА В 1 н. РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ПРИ 30°

$p[en]$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$	$\frac{dE}{dp} [en]$	\bar{n} (дифф.)	\bar{n} (интегр.)	\bar{n} (вычисл.)	$0,0601 \lg \alpha_3$	$E^0_{\text{окисл.-восст.}}$
0,5	—0,2593	0,0018	2,97	—	2,997	—0,0001	—0,2594
1	—0,2585	0,0018	2,97	3,02	2,992	—0,0002	—0,2587
1,5	—0,2578	0,0022	2,96	3,01	2,975	—0,0007	—0,2585
2	—0,2563	0,0045	2,93	2,95	2,926	—0,0020	—0,2583
2,5	—0,2528	0,0105	2,82	2,81	2,798	—0,0059	—0,2587
3	—0,2431	0,0288	2,52	2,55	2,548	—0,0154	—0,2585
3,5	—0,2243	0,045	2,25	2,25	2,243	—0,0336	—0,2579
4	—0,1978	0,059	2,02	1,98	1,983	—0,0604	—0,2582
4,5	—0,1640	0,078	1,70	1,69	1,695	—0,0951	—0,2591
5	—0,1208	0,100	1,33	1,31	1,311	—0,1399	—0,2607
5,5	—0,0618	0,126	0,90	0,89	0,882	—0,1971	—0,2589
6	+0,0162	—	—	0,48	0,482	—0,2670	(—0,2508)
							—0,2585

потенциала системы ионов триэтилендиаминкобальта (III). Эти величины рассчитывали, используя выражение

$$E^0_{\text{окисл.-восст.}} = E_{\text{окисл.-восст.}} + 0,0601 \lg \alpha_3,$$

из приведенных окислительно-восстановительных потенциалов и значений α_3 для систем комплексов кобальта (II), взятых из табл. 64. Видно, что рассчитанный нормальный потенциал достаточно постоянен при всех изученных значениях $p[en]$ в интервале 0,5—5,5, что естественно, если учесть удовлетворительное соответствие между значениями функции образования системы комплексов кобальта (II), вычисленных различными способами. Действительное значение рассчитанного нормального потенциала, в среднем равное 0,2585, отличается приблизительно на 13 мв от величины, установленной титрованием соли кобальта (II) феррицианидом (приведенной в табл. 65). Это отчасти обуславливается высокой чувствительностью ферро-феррицианидной системы к концентрации соли* (при несколько различной концентрации соли в двух случаях). Относительно важности других факторов см. стр. 247. Величина — 0,259 является, вероятно, самым подходящим значением для данного нормального потенциала в 1 н. растворе хлорида калия при 30°. Она будет использована в дальнейшем.

2. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы акво-ионов кобальта и устойчивость иона триэтилendiаминкобальта (III)

Для расчетов нормального окислительно-восстановительного потенциала системы акво-ионов кобальта в растворах серной кислоты имеются данные измерений Оберера [9], Яна [10], Лама и Ларсона [11], а для расчета соответствующего потенциала в растворе азотной кислоты — данные Нойса и Дила [12]. Значения нормальных потенциалов, вычисленных различными исследователями при различных условиях, сведены в табл. 70. Эти потенциалы, насколько возможно, приведены к нормальному водородному электроду.

Если соль кобальта (II), даже в сильно кислом растворе, окислить электролитически или другим способом и оставить стоять, то она будет медленно разлагаться и снова будет образовываться соль кобальта (II) с выделением кислорода. В процессе этого восстановления окислительно-восстановительный потенциал все время определяется соотношением между ионами кобальта (II) и кобальта (III). Трудность заключается лишь в настолько быстром установлении потенциала, чтобы измерению не мешало медленное выделение кислорода. Все исследо-

* См., например, [8].

Таблица 70

ВЕЛИЧИНЫ НОРМАЛЬНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО
ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ АКВО-ИОНОВ КОБАЛЬТА

	Темпера- тура, °C	Раствор	Нормальный потенциал
Ян	0	1,5M H ₂ SO ₄	1,762
Лам и Ларсон	0	2M H ₂ SO ₄	1,769
» » »	16	2M H ₂ SO ₄	1,8035
Нойс и Дил	0	4 н. HNO ₃ /1000 г H ₂ O	1,816
» » »	0	3 н. HNO ₃ /1000 г H ₂ O	1,810
» » »	0	2 н. HNO ₃ /1000 г H ₂ O	1,806
» » »	0	1 н. HNO ₃ /1000 г H ₂ O	1,800
» » »	25	4 н. HNO ₃ /1000 г H ₂ O	1,850
» » »	25	3 н. HNO ₃ /1000 г H ₂ O	1,842

ватели, на которых здесь ссылается автор, сходятся во мнении, что потенциалы устанавливаются плохо на гладкой платине, однако лучше на золоте или платине, покрытой тонким слоем окиси кобальта. Нойс и Дил показали, кроме того, что добавление нитрата серебра сильно ускоряет установление потенциалов*, которые получаются немного выше, чем с золотыми электродами и электродами из окиси кобальта. Потенциалы в опытах с нитратом серебра в качестве катализатора зависят только от концентраций ионов кобальта (II) и кобальта (III) и поэтому должны рассматриваться как истинные величины окислительно-восстановительного потенциала в системе из этих ионов. Нормальные потенциалы, данные Яном, Ламом и Ларсоном, были приведены Бьюрианом [13] к нормальному водородному электроду. Нойс и Дил измерили потенциалы растворов азотной кислоты по водородному электроду в крепких растворах хлорной кислоты и привели их к нормальному водородному электроду, используя средние значения коэффициентов активности хлорной кислоты. Они ввели поправку на диффузионный потенциал, учитывая только различие средних значений коэффициентов активности двух кислот. Это, вероятно, правильно, потому что нитрат-ион и перхлорат-ион имеют приблизительно одинаковую подвижность. Среди имеющихся измерений окислительно-восстановительного потенциала аква-ионов кобальта, измерения Нойса и Дила, по-видимому, самые надежные. В то же

* Вероятно, потому что потенциал серебро(I) — металлическое серебро, который сам быстро устанавливается, лежит все-таки немного выше, чем окислительно-восстановительный потенциал кобальта.

время условия их опытов являются наиболее подходящими для сравнения с измерениями, проведенными в настоящем исследовании при 30° в 1 н. растворах хлорида калия, хлорида аммония или в 1 или 2 н. растворах нитрата аммония. В связи с этими измерениями особенно интересно знать окислительно-восстановительный потенциал акво-ионов кобальта в 1 и 2 н. растворах азотной кислоты при 30°. Для данных экспериментальных условий автор вычислил из измерений Нойса и Дила с ошибкой лишь в несколько милливольт

$$E_{\text{окисл.-восст.}}^0 (\text{Coaq}_6^{++} \rightarrow \text{Coaq}_6^{3+}) = 1,837 \text{ в 1 н.} \\ \text{и } 1,844 \text{ в 2 н. растворах азотной кислоты при } 30^\circ$$

Из табл. 70 следует, что изменение концентрации азотной кислоты от 1 до 4 н. (по весу) незначительно влияет на нормальные потенциалы. Потенциалы в растворах серной кислоты незначительно ниже потенциалов в соответствующих растворах азотной кислоты. Это исключает возможность образования гидроксо- или нитрато-комплексов в больших количествах, и поэтому указанные выше потенциалы, несомненно, являются истинными потенциалами систем гексааквокобальт-ионов.

Было найдено, что нормальный окислительно-восстановительный потенциал в случае триэтилендиаминкобальт-ионов в 1 н. растворе хлорида калия при 30° равен $-0,259$ (см. стр. 239). Если использовать этот потенциал и вычисленный в настоящем исследовании потенциал акво-ионов кобальта в 1 н. растворе азотной кислоты, можно получить, используя уравнение для окислительно-восстановительного потенциала и уравнение закона действия масс:

$$\lg K_3 (\text{Co}^{3+}) - \lg K_3 (\text{Co}^{++}) = \frac{1,837 + 0,259}{0,0601} = 34,87.$$

Применяя известную величину $\lg K_3 (\text{Co}^{++})$ в 1 н. растворе хлорида калия при 30° (стр. 225), получим

$$\lg K_3 (\text{Co}^{3+}) = 13,82 + 34,87 = 48,69.$$

3. Попытки измерения окислительно-восстановительного потенциала систем этилендиаминовых комплексов других металлов группы железа

Система этилендиаминовых комплексов хрома (II) и хрома (III), подобно соответствующей системе комплексов кобальта, представляет собой систему, в которой равновесие между комплексами низшей степени окисления устанавливается

мгновенно, в то время как комплексы высшей степени окисления являются инертными. Поэтому следовало бы ожидать, что можно измерить окислительно-восстановительный потенциал и определить устойчивость инертного комплекса триэтилендиаминхрома (III) тем же методом, что и для комплексов кобальта. Тем не менее это невозможно, потому что окислительно-восстановительный потенциал является настолько низким, что растворы комплексов хрома (II) разлагают воду с выделением водорода даже в сильно щелочном растворе. Следующий опыт был проведен для ориентировки: 0,05 г порошка металлического хрома растворяли в 25 мл 1 н. соляной кислоты в атмосфере азота в электродном сосуде, снабженном ртутным электродом. После полного растворения потенциал был равен приблизительно —0,4 в* в кислом растворе (относительно нормального водородного электрода). При добавлении избытка этилендиамина цвет раствора изменялся до глубоко фиолетового, в то же время измеряемый потенциал падал от —0,4 приблизительно до —1,0 в. В процессе последующего титрования феррицианидом потенциал оставался таким низким до тех пор, пока последние следы соли хрома (II) не превращались в желтый комплекс триэтилендиаминхрома (III). В этот момент потенциал почти мгновенно возрастал от —1,0 до +0,3 в. Если учесть, что все время на ртутном электроде медленно выделялся водород, то очевидно низкий, почти постоянный потенциал, наблюдаемый в процессе всего титрования, не может отвечать системе комплексов хрома, а обусловлен довольно высоким перенапряжением, приблизительно 0,8 в, которое необходимо для выделения водорода на поверхности ртути. Отсюда единственный вывод, который можно сделать из этого опыта, заключается в том, что устойчивость инертных триэтилендиаминовых комплексов больше, чем устойчивость, соответствующая измеренному потенциалу.

В других опытах пытались определить окислительно-восстановительный потенциал системы комплексов триэтилендиаминмарганца (II) и триэтилендиаминмарганца (III) путем титрования феррицианидом раствора хлорида марганца (II), содержащего соляную кислоту, к которому добавляли избыток этилендиамина. Однако опыт не удался вследствие неустойчивости комплексов марганца (III). В начале титрования, когда потенциал был приблизительно на 100 мв ниже потенциала, отвечающего ферро-феррицианидной системе, раствор был прозрачным и желтовато-коричневым, но быстро становился коллоидным, и выпадали темные три- и тетрагидроокиси мар-

* Относительно нормального потенциала для случая системы аквоионов хрома (III) см. [14].

ганца. Если комплекс триэтилендиаминмарганца (III) действительно образуется в данных условиях, он, очевидно, значительно менее устойчив, чем комплекс гексацианомарганца (III), который, согласно Хайдлену и Фрезениусу *, можно получить окислением раствора марганца (II), к которому добавлен избыток цианида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lamb, Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2024 (1920).
2. Tomiček, Freiburger, J. Am. Chem. Soc., **57**, 801 (1935).
3. Hawkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4483 (1932).
4. Brintzinger, Osswald, Z. anorg. Chem., **224**, 280 (1935); Brintzinger, Jahn, *ibid.*, **230**, 416 (1937); Brintzinger, Plessing, *ibid.*, **242**, 193 (1939).
5. Schmitz-Dumont O., Z. anorg. Chem., **226**, 33 (1935); *ibid.*, **227**, 347 (1936).
6. Miyamoto Susumu, Kolloid-Z., **74**, 194 (1936).
7. Grossmann, Schück, Ber. deutsch. chem. Ges., **39**, 1899 (1906).
8. Michaelis, Oxydations — Reductions — Potentiale, Monographie, 2 Ed. (1933), p. 65.
9. Oberer, Dissertation, Zürich (1903).
10. Jahn, Z. anorg. Chem., **60**, 292 (1908).
11. Lamb, Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2043 (1920).
12. Noyes, Deahl, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1337 (1937).
13. Abegg's Handbuch der anorg. Chemie: Kobalt, S. 152 (1934).
14. Forbes, Richter, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1140 (1917).
15. Meyer J., Z. anorg. Chem., **81**, 387 (1913).

* См. [15].

XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНА ГЕКСАММИНКОБАЛЬТА (III) НА ОСНОВЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ УСТАНОВЛЕНИИ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ С УГЛЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

В растворе аммонийной соли с высокой концентрацией аммиака при 100° пентаминовые соли кобальта (III) в значительной степени могут переходить в гексамминовые соли. Именно на этом основан предложенный Йергенсеном метод приготовления лутеохлорида из пурпуреохлорида [1]. При более низких температурах превращение пентаминовой соли в гексамминовую происходит значительно медленнее, но все же очевидно. Так, Серенсен в своих препаративных исследованиях показал, что соль аквопентаминкобальта (III), полученная растворением пурпуреохлорида в водном растворе аммиака с последующим подкислением образовавшейся соли гидроксопентаминкобальта (III), всегда содержит немного лутео-соли. Бенрат [2] непосредственно исследовал превращение пентамина в гексаммин. Он установил, например, что при растворении соли нитратопентаминкобальта (III) в чистом водном растворе аммиака при комнатной температуре с заметной скоростью осаждается менее растворимый нитрат гексамминкобальта (III). Однако скорость этого превращения практически равна нулю, если раствор содержит значительное количество соли аммония. Так, автор измерял экстинкцию раствора розеонитрата в 2 н. растворе нитрата аммония, 8 н. по отношению к аммиаку, и нашел, что в течение нескольких месяцев никаких изменений не произошло. Измерения производили при длине волны 550 мμ, при которой гидроксопентаминовый и гексамминовый комплексы имеют очень большое различие в поглощении. В отличие от этого растворы гексамминовых и пентаминовых солей, разбавленных по отношению к аммиаку (и особенно по отношению к соли аммония), изменяются во времени по-разному (см. стр. 268 и 286).

Из обсуждения результатов в предыдущей главе следует, что можно измерить окислительно-восстановительный потенциал системы комплексов кобальта (II) и (III), если ограничиться растворами, уже находящимися в равновесии с комплексами кобальта (III). Что касается окислительно-восстановительного потенциала системы из лутео-иона и ионов кобальта (II), то его

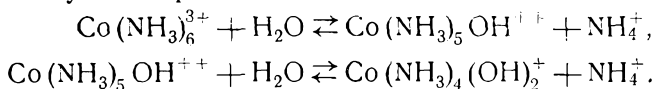
можно определить лишь при достаточно высокой концентрации аммиака и особенно аммонийной соли. Это означает, что лутео-ион в рассматриваемых условиях устойчив. Указанный факт наводит на мысль, что металлический электрод и система комплексов кобальта (II) могут совместно катализировать установление равновесия в системе солей кобальта (III). Непосредственно это было доказано несколькими опытами. Так, розеонитрат, растворенный в 1 н. растворе нитрата аммония, 2 н. по отношению к аммиаку, частично превращался в лутео-соли при добавлении ртути и небольшого количества соли кобальта (II) при перемешивании всей смеси в атмосфере азота*. Однако сам раствор розеонитрата в отсутствие катализаторов вполне устойчив. Несколько капель коллоидного раствора палладия и небольшое количество соли кобальта (II) оказывают еще более сильное каталитическое действие, чем ртуть. Из нескольких предварительных опытов с такого рода каталитическими системами было установлено, что скорость образования лутео-соли возрастает с увеличением отношения концентрации аммиака к концентрации аммонийной соли, т. е. с увеличением рН. Можно предположить так же, что скорость образования лутео-соли возрастает с увеличением концентрации кобальта (II). Казалось бы, по существу характер процесса в данной каталитической системе ясен. Однако указанные системы имели ограниченное значение для исследования состояния равновесия в растворах, содержащих комплексные соединения кобальта (III), по следующим причинам: 1) взаимодействие в таких системах происходило довольно медленно; 2) наличие кобальта (II) усложняло проведение опытов, например вызывало необходимость создания атмосферы азота и др.; 3) присутствие в равновесных растворах коллоидного палладия затрудняло оптические исследования. Именно поэтому большое значение имело то обстоятельство, что активированный уголь оказался очень эффективным катализатором в указанных процессах. Было найдено, что равновесие между комплексными соединениями кобальта (III) в присутствии угля устанавливалось в течение нескольких часов даже без добавления соли кобальта (II).

Идея использования угля в качестве катализатора принадлежит Шварцу и Крёнигу [3]. В 1922 г. они смогли показать, что лутеохлорид в водном растворе при встряхивании с активированным углем частично превращается в другое соединение, по их предположению, в пурпуреохлорид. В действительности этим соединением должна была быть соль гидроксопентамминкобальта (III) (см. далее стр. 262). При этом одновременно выделялся

* Чтобы избежать образования перекисных соединений кобальта.

аммиак. Из опытов Шварца и Крёнига также следует, что, кроме образования пентаминной соли, происходило в некоторой степени дальнейшее разложение соли кобальта (III) с образованием гидроокиси кобальта (III) *. Но Шварц и Крёниг не смогли показать, что образуется какая-либо соль кобальта (II) путем возможного восстановления углем **. Тем не менее следует отметить, что автору настоящей работы удалось обнаружить значительное увеличение каталитической активности угля при добавлении соли кобальта (II) в атмосфере азота.

Для равновесных процессов, рассматриваемых в этой главе, автору удалось определить константы гидролиза, соответствующие следующим равновесиям:



Первую константу гидролиза определяли путем оптического исследования равновесных растворов при относительно высоких концентрациях аммонийных солей, когда равновесие сильно сдвинуто в сторону образования гексамминов. Вторую константу гидролиза определяли на основании химического анализа равновесных растворов при малых концентрациях аммонийной соли, когда раствор наряду с гексаммином и солью гидроксопентаминкобальта (III) содержал также некоторое количество соли дигидроксотетраминкобальта (III). На основании более ранней работы Серенсена [6] были разработаны методы анализа любой равновесной смеси. Исходя из этих методов, гексаммин определяли в виде оксалата, соль гидроксопентаминкобальта — в виде пурпуреохлорида, сумму комплексов кобальта (III), содержащих менее пяти молекул аммиака, — оксидиметрическим титрованием феррицианидом после восстановления соляной кислотой до соли кобальта (II).

На основании первой константы гидролиза и константы кислотной диссоциации розео-иона (которую определяли со стеклянным электродом в аммиачном растворе аммонийной соли) оказалось возможным вычислить константу равновесия для присоединения шестой молекулы аммиака. Кроме того, соответ-

* См. также работу Шварца и Тедде [4], которые показали, что амины кобальта (III) под действием ультрафиолетового облучения могут полностью превращаться в гидроокись кобальта (III).

** Шилов и Некрасов [5] предполагают, что уголь восстанавливает луто-соль до аминов кобальта (II), точнее, в диаминкобальт (II), которые адсорбируются. Это маловероятно. В соответствии с предположениями Шварца и Крёнига кажется более очевидным принять, что в основном происходит адсорбция гидроокиси кобальта (III), образовавшейся в результате разрушающего действия катализатора.

ствующую пятую константу можно было вычислить из второй константы гидролиза и константы кислотной диссоциации диаквотетраммин-иона, взятой из литературных данных. Наконец, определяли общую константу устойчивости K_6 , отвечающую присоединению всех шести молекул аммиака, на основании измерения окислительно-восстановительных потенциалов в концентрированных растворах соли аммония, используя метод, подобный методу, описанному в предыдущей главе. Таким образом были определены три константы устойчивости. Взаимная согласуемость этих констант была очевидной, потому что остаточный эффект $R_{5,6} = 0,26$, вычисленный из k_5 и k_6 (при малой ионной силе), является величиной того же порядка, что и остаточный эффект $R_{1,6} = 0,28$, рассчитанный из k_6 и K_6 (при большой ионной силе). Это следует рассматривать как наиболее убедительное подтверждение сделанного в настоящей работе общего наблюдения, которое состоит в том, что обычно имеется малый и в общем довольно постоянный остаточный эффект в системах комплексов, подобных обсуждаемым (см. стр. 57). Относительно теоретических соображений в связи с системой комплексов кобальта (III), см., кроме того, стр. 72, а также стр. 83 и сл.

В дальнейшем автор прежде всего останавливается на потенциометрических измерениях, на основании которых ему удалось вычислить общую константу устойчивости гексаммина. Затем рассматриваются опыты с использованием угля и применением стеклянного электрода с целью вычисления первой и второй констант гидролиза лутео-иона, кислотной силы розео-иона и др.

1. Определение устойчивости лутео-иона на основе потенциометрических измерений

При потенциометрических исследованиях, упомянутых в этом разделе, окислительно-восстановительный потенциал измеряли в аммиачных растворах соли кобальта (II), содержащих лутео-соль. При этом растворы в различных случаях были 1 и 2 н. по отношению к нитрату аммония или 1 н. по отношению к хлориду аммония. Согласно опытам с углем (о которых будет сказано позднее), аммиачные растворы при указанных концентрациях аммонийной соли содержали в равновесном состоянии почти 100% лутео-соли (97% в 1 н. и 99% в 2 н. растворе аммонийной соли). Измерения в растворах чистых лутео-солей дали хорошие вполне воспроизводимые потенциалы. Была сделана также безуспешная попытка определить окислительно-восстановительный потенциал кобальта путем оксидиметрического титрования феррицианидом аммиачных растворов соли кобальта (II). Действительно, как показали Томичек и Фрейбергер [7], титрование имеет резко выраженную конечную точку, но вели-

чины потенциалов плохо воспроизводятся*, даже в присутствии больших количеств соли аммония. Аналогичное явление наблюдали Лам и Ларсон при определении потенциалов аминов кобальта (III) в неравновесных растворах (см. стр. 260). Это обстоятельство может показаться непонятным, если учесть, что при соответствующих условиях можно получить воспроизводимые величины потенциалов при титровании феррицианидом растворов этилендиамина, содержащих соль кобальта (II). Однако это весьма просто объясняется. В то время как ион кобальта (II) присутствует в растворе почти исключительно в виде триэтилендиаминового комплекса, даже при небольшом избытке этилендиамина, образование гексамминового комплекса кобальта (II) в соответствующих условиях происходит далеко не полностью. Следовательно, в процессе окисления комплексов кобальта (II) в зависимости от скорости, с которой различные комплексы кобальта (II) взаимодействуют с окислителем, может образовываться больше пентаминовых и тетрааминовых комплексов кобальта (III), чем это отвечает термодинамическому равновесию. Косвенно это объяснение помогает понять, почему различные исследователи — Фреми (1852 г.), Милс (1868 г.), Бломstrand, Йергенсен [8], Клоб [9] и Джейкобсен [10], — пытавшиеся приготовить лутео-соли окислением аммиачных растворов соли кобальта (II), получили различные результаты в зависимости от применявшегося окислителя, причем растворимость лутео-соли тоже имела значение [11].

В указанной статье Джейкобсена влиянию различных окислителей уделено особое внимание. В этой работе автор систематически исследует различные методы приготовления лутео-солей и описывает лучший (вплоть до настоящего времени) метод, а именно: окисление аммиачного раствора соли кобальта (II) соответствующей солью серебра.

Поскольку было найдено, что активированный уголь является эффективным катализатором, легко устанавливающим равновесие между комплексами кобальта (III), то представлялось возможным улучшить ранее существовавшие методы приготовления лутео-солей добавлением угля в таких условиях, когда лутео-комплекс устойчив. Самым простым из возможных методов приготовления аминов кобальта (III) является, вероятно, окисление соответствующих растворов кобальта (II) воздухом, но этот метод приводит в основном к образованию пентаминовых соединений и дает обычно лишь небольшое количество лутео-

* Это ясно, например, из того, что два платиновых электрода, погруженные в один и тот же раствор, не давали совершенно одинаковых потенциалов. Более того, потенциалы электродов изменялись, когда растворы встряхивали.

соли. Однако введением в растворы угля в качестве катализатора автору удалось получить почти 100% лутео-соли и дать чрезвычайно удобный способ ее приготовления. Далее будут приведены примеры, иллюстрирующие этот способ получения амминов кобальта (III).

а. Способы получения лутеохлорида и лутеонитрата с использованием угля в качестве катализатора

Лутеохлорид был получен тремя способами при незначительной разнице в условиях, причем все эти методы дали одинаково удовлетворительные результаты. В качестве примера применения нового метода для получения больших количеств лутео-соли путем одной операции можно рекомендовать следующую методику: 200 мл воды добавляют к смеси, состоящей из 240 г гексагидрата хлорида кобальта (II) и 160 г хлорида аммония. Смесь встряхивают до растворения большей части соли. Затем добавляют 4—5 г обычного адсорбирующего угля и 500 мл 25%-ного водного раствора аммиака, после чего смесь окисляют пропусканием мощной струи воздуха. При окислении (которое должно продолжаться несколько часов для такой большой порции веществ) более 90% кобальта осаждается в виде почти абсолютно чистой лутео-соли, если не считать примеси угля. Соль легко очищается от угля лишь одной перекристаллизацией. В рассматриваемом примере осадок затем растворяли при обычной температуре в 3 л воды, содержащей небольшое количество соляной кислоты, и снова осаждали добавлением из делительной воронки 800 мл 37%-ной соляной кислоты. После стояния и отсасывания осадок промывали сначала 60%-ным, затем 95%-ным спиртом и высушивали при 80—100°. Выход сухой и совершенно чистой соли составлял 229 г или 85%, если при расчете исходить из взятого количества соли кобальта (II).

Применяя подобные операции, можно было получить несколько менее растворимый лутеонитрат. В этом случае 73 г гексагидрата нитрата кобальта (II) растворяли в 150 мл воды и в той же последовательности, как упоминалось выше, добавляли 80 г нитрата аммония, 4 г угля и 200 мл 25%-ного водного раствора аммиака. После окисления и фильтрования осадок промывали небольшим количеством воды, и всю порцию вещества растворяли в 5 л дистиллированной воды, к которой было добавлено небольшое количество азотной кислоты, достаточное для того, чтобы вся смесь имела кислую реакцию. После удаления угля фильтрованием в раствор для осаждения соли добавляли 600 мл концентрированной азотной кислоты, и смесь оставляли охлаждаться. После промывания водой, спиртом и

высушивания при 100° общий выход чистого лутеонитрата был равен 77 г, что составляло 88% от теоретического выхода.

Большая часть опытов, описываемых далее, была проведена с лутео-солями, приготовленными при использовании угля. В первых опытах использовали технический лутеохлорид, который очищали одной перекристаллизацией, и лутеонитрат, полученный из чистого хлорида осаждением азотной кислотой. В заключение можно указать, что у всех приготовленных лутео-солей величина отклонения содержания кобальта от теоретического изменялась в пределах 0,5—1%. Для случаев, где производили анализ, содержание аммиака и хлора тоже соответствовало теоретическому.

*б. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов смесей лутео-соли и соли кобальта(II) при изменении концентрации аммиака и окислительно-восстановительного коэффициента **

Чтобы показать теоретическое соотношение между окислительно-восстановительным потенциалом и окислительно-восстановительным коэффициентом, аммиачные растворы кобальта (II), 1 н. по отношению к хлориду аммония, титровали 0,25 М раствором лутеохлорида. Был поставлен также один опыт, когда аммиачный раствор лутео-соли титровали 0,25 М раствором кобальта(II). Эти титрования проводили в атмосфере азота, применяя для измерений два гладких платиновых электрода, причем установка для титрования была такой, как описано выше (стр. 208). При титровании концентрацию аммиака поддерживали постоянной путем добавления вместе с раствором лутео-соли или соли кобальта (II) таких же объемов раствора аммиака, вдвое более концентрированного, чем исходный титруемый раствор. В табл. 71 и 72 показан общий ход проведенного оксидиметрического титрования. В таблицах приведены результаты титрования соли кобальта (II), а также лутео-соли. В каждом случае определяли количество аммиака, увлекаемого током азота, но оно было так мало (порядка 1% от общего содержания аммиака), что не требовалось вводить каких-либо поправок. Если обратить внимание, особенно на титрование при определенном окислительно-восстановительном коэффициенте и изменяющейся концентрации аммиака, то можно заметить, что обычно употребляемый метод заключается в определении концентрации аммиака в конечном растворе после окончания титрования и в расчете средней концентрации титрующего раствора

* Окислительно-восстановительным коэффициентом (redox quotient) автор называет отношение концентраций кобальта (III) и кобальта (II). — *Прим. перев.*

Таблица 71

ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АММИАЧНОГО РАСТВОРА ЛУТЕО-СОЛИ
11 н. ОТНОСИТЕЛЬНО NH_4Cl ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА (II) ПРИ
ПОСТОЯННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА И 30°

Объем: 100 мл + число мл 13,70 н. раствора NH_3 + число мл 0,2498 М
раствора CoCl_2

$v_0 = 100$ мл, $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 = 1,00$, $C_{\text{лутео-соли}}^0 = 0,00980$,

$E_{\text{ан}}^0$ (привед.) = $-0,2348$, $C_{\text{NH}_3} = 6,85$, $[\text{NH}_3] = 6,80$, $\text{ра} [\text{NH}_3] = -1,06$

№	Раствор CoCl_2 , мл	Раствор NH_3 , мл	$-E_1$	$-E_2$	E_H	$\alpha_{\text{окисл.}}$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$
1	0,10	0,0	0,0950	0,0942	0,1398	0,975	(0,0440)
2	0,40	0,0	0,1267	0,1266	0,1081	0,907	0,0485
3	0,80	0,0	0,1447	0,1446	0,0901	0,831	0,0487
4	1,60	1,6	0,1622	0,1622	0,0726	0,710	0,0492
5	3,20	3,2	0,1797	0,1797	0,0551	0,550	0,0498
6	4,00	4,0	0,1854	0,1854	0,0494	0,495	0,0500
7	6,40	6,4	0,1970	0,1970	0,0378	0,380	0,0506
8	10,04	10,0	0,2077	0,2077	0,0271	0,281	0,0517
							+0,0498

из этой концентрации плюс половинная концентрация связанного аммиака. Несмотря на то что малым количеством кислорода в растворах, вводимых при титровании, пренебрегали *, все же следует указать, что в большинстве случаев через аммиачный раствор, которым титровали, предварительно пропускали азот. Для вычисления концентрации свободного аммиака из общей концентрации аммиака вычитали обычно незначительное количество аммиака $\bar{n} \cdot C_{\text{Co}^{++}}$, которое связывается солью кобальта (II), находящейся в растворе. Это количество связанного аммиака можно вычислить, так как известна кривая образования аммиачных комплексов системы кобальта (II). Наконец, показатель активности аммиака $\text{ра} [\text{NH}_3]$ вычисляли из концентрации свободного аммиака при температуре 30° , при которой проводили эти опыты (см., кроме того, стр. 144 и следующие, где описано, как этот же показатель вычисляют при

* Содержание растворенного кислорода при применявшейся концентрации кобальта, как показывает определение, не может вызывать значительного изменения окислительно-восстановительного коэффициента, и, кроме того, растворенный воздух непрерывно уносится медленным током азота, который барботирует через раствор в продолжение всего титрования.

Таблица 72

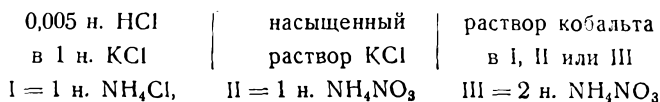
ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АММИАЧНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА
КОБАЛЬТА (II) 1 н. ОТНОСИТЕЛЬНО NH_4Cl ЛУТЕОХЛОРИДОМ
ПРИ ПОСТОЯННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА И 30°.

Объем: 50 мл + число мл 13,60 н. раствора NH_3 + число мл 0,245 М
раствора лутео-соли

$v_0 = 100$ мл, $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 = 1,00$, $C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,01000$, E_{aH}^0 (привед.) = $-0,2348$,
 $C_{\text{NH}_3} = 6,80$, $[\text{NH}_3] = 6,74$, $\text{ра} [\text{NH}_3] = -1,054$

№	Раствор лутео-соли, мл	Раствор NH_3 , мл	$-E_1$	$-E_2$	E_{H}	$\alpha_{\text{окисл.}}$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$
1	0,150	50,0	0,2661	0,2659	$-0,0313$	0,0355	(0,0548)
2	0,295	50,0	0,2500	0,2497	$-0,0152$	0,0675	0,0533
3	0,600	50,0	0,2325	0,2323	$+0,0023$	0,128	0,0523
4	1,000	51,0	0,2195	0,2193	0,0153	0,197	0,0519
5	1,500	51,0	0,2091	0,2089	0,0257	0,269	0,0518
6	2,00	52,0	0,2015	0,2013	0,0333	0,329	0,0519
7	3,01	52,0	0,1906	0,1903	0,0442	0,425	0,0521
8	4,07	54,0	0,1826	0,1824	0,0522	0,499	0,0523
9	6,00	56,0	0,1721	0,1718	0,0627	0,595	0,0526
10	8,00	58,0	0,1646	0,1644	0,0702	0,662	0,0526
11	10,00	60,0	0,1578	0,1576	0,0770	0,711	0,0533
							$+0,0521$

комнатной температуре). Эти результаты даны под заголовком табл. 71 и 72 вместе с другими концентрациями растворов (даны начальные концентрации, соответствующие v_0) и с потенциалом E_{aH}^0 (привед.), приведенным к нормальному водородному электроду. Отдельные нормальные потенциалы вычисляли здесь, как указано выше (см. стр. 232), измерением потенциала каломельного электрода по сравнению с водородным электродом в 1 н. растворе хлорида калия независимо от того, выполняли ли окислительно-восстановительное титрование в 1 н. растворе хлорида аммония, 1 или 2 н. растворах нитрата аммония. Таким образом, автор полностью пренебрег диффузионным потенциалом в цепи:



E_1 и E_2 в таблицах соответствуют непосредственно измеренным потенциалам двух платиновых электродов. Эти потенциалы

устанавливались почти мгновенно и не зависели от встряхивания раствора. E_H представляет собой рассчитанный средний потенциал по сравнению с нормальным водородным электродом.

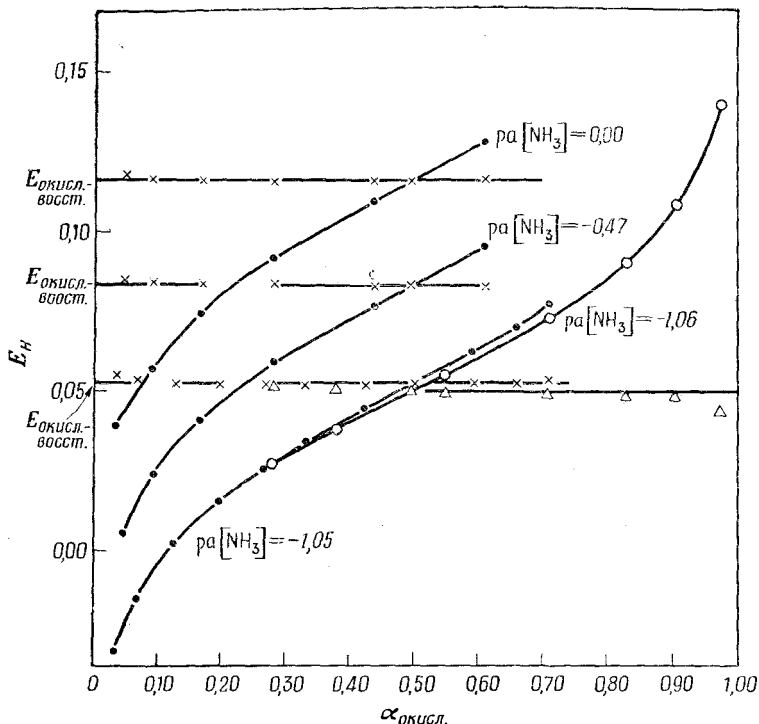


Рис. 17. Оксидиметрическое титрование аммиачных растворов кобальта (II) лутеохлоридом (●) и аммиачного раствора лутео-соли хлоридом кобальта (II) (○) при постоянной концентрации аммиака в 1 н. растворе хлорида аммония при 30°.

На рисунке приведены значения $p[\text{NH}_3]$, при которых производили титрование, а также окислительно-восстановительные потенциалы $E_{\text{окисл.-восст.}}$, вычисленные из данных титрования (+ и Δ соответственно).

$\alpha_{\text{окисл.}}$ — доля всего кобальта, присутствующего в виде лутео-соли. И, наконец,

$$E_{\text{окисл.-восст.}} = E_H - 0,0601 \lg \frac{\alpha_{\text{окисл.}}}{1 - \alpha_{\text{окисл.}}} \quad (1)$$

— вычисленный нормальный потенциал системы, состоящей из лутео-соли и равновесной смеси комплексов кобальта (II) при определенных концентрациях аммиака.

На диаграмме $E_H - \alpha_{\text{окисл.}}$ (рис. 17) графически представлено титрование растворов соли кобальта (II) и лутео-соли,

результаты которого собраны в табл. 71 и 72. Данные титрования раствора лутео-соли при $pa[NH_3] = 0,00$ и $-0,47$, которые тоже использовались для построения графика, не приведены в таблицах из-за недостатка места. Из рисунка видно, что результаты титрования растворов соли кобальта (II) и лутео-соли при $pa[NH_3]$, равном приблизительно $-1,06$, образуют почти полную кривую титрования с $\alpha_{\text{окисл.}}$, изменяющейся в пределах $0,04-0,96$. То, что два значения E_H полностью не совпадают в средней части кривой, вероятно связано с тем, что концентрация хлорида аммония (в начале титрования 1 н.) значительно уменьшается в конце титрования раствора соли кобальта (II), так что это отклонение можно объяснить солевым эффектом. К тому же видно, что нормальные потенциалы, вычисленные на основании результатов титрований (все они показаны на рис. 17), остаются абсолютно постоянными в процессе всех титрований в пределах границ, обусловливаемых солевым эффектом.

Ранее было установлено, что окислительно-восстановительный потенциал находится в определенной зависимости от изменения окислительно-восстановительного коэффициента. Для изучения влияния концентрации аммиака на окислительно-восстановительный потенциал при данных окислительно-восстановительных коэффициентах было проведено несколько серий титрований в 1 н. растворе хлорида аммония и в 1 и 2 н. растворах

Таблица 73

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ЛУТЕО-СОЛИ, СОДЕРЖАЩЕГО ХЛОРИД КОБАЛЬТА (II), В 1 Н. РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ АММИАКА ТАКЖЕ 1 Н. ПО ОТНОШЕНИЮ К ХЛОРИДУ АММОНИЯ ПРИ 30°

Объем: 100 мл + число мл 10,92 н. раствора NH_3 [1 н. относительно NH_4Cl]

$$C_{\text{лутео-соли}}^0 = 0,00980, C_{\text{CoCl}_2}^0 = 0,01000, E_{aH}^0 (\text{привед.}) = -0,2348$$

№	Раствор NH_3 , мл	$-E_1$	$-E_2$	C_{NH_3}	$[NH_3]$	$pa [NH_3]$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$
1	4,00	0,0760	0,0759	0,420	0,383	0,416	0,1593
2	9,00	0,1146	0,1144	0,901	0,860	0,055	0,1207
3	14,0	0,1303	0,1301	1,342	1,301	$-0,134$	0,1050
4	25,0	0,1463	0,1461	2,184	2,144	$-0,372$	0,0890

нитрата аммония. Выборочные данные титрований приведены в табл. 73—76. Чтобы избежать влияния солевого эффекта,

Таблица 74

ТАКОЕ ЖЕ ТИТРОВАНИЕ, КАК В ТАБЛ. 73, НО С 1 н. РАСТВОРОМ НИТРАТА
АММОНИЯ ВМЕСТО 1 н. РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ

Объем: 50 мл + число мл 10,96 н. раствора NH_3 [1 н. относительно NH_4NO_3]

$$C_{\text{лутео-соли}}^0 = 0,00502, C_{\text{Co}}^0(\text{NO}_3)_2 = 0,01989. E_{\text{aH}}^0 (\text{привед.}) = -0,2354$$

№	Раствор NH_3 , мл	$-E_1$	$-E_2$	C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	$p\alpha [\text{NH}_3]$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$
1	2,00	0,1080	0,1084	0,422	0,350	0,456	0,1631
2	5,00	0,1557	0,1558	0,996	0,915	0,028	0,1155
3	10,00	0,1786	0,1786	1,828	1,747	-0,245	0,0937
4	15,0	0,1883	0,1883	2,53	2,45	-0,439	0,0830
5	25,0	0,1978	0,1978	3,66	3,59	-0,645	0,0735
6	40,0	0,2052	0,2053	4,87	4,81	-0,822	0,0660
7	50,0	0,2082	0,2083	5,48	5,43	-0,900	0,0630

Таблица 75

ТАКОЕ ЖЕ ТИТРОВАНИЕ, КАК В ТАБЛ. 73 И 74, НО С 2 н. РАСТВОРОМ
НИТРАТА АММОНИЯ

Объем: 50 мл + число мл 2,42 н. раствора NH_3 [2 н. относительно NH_4NO_3]

$$C_{\text{лутео-соли}}^0 = 0,00503, C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}^0 = 0,01989. E_{\text{aH}}^0 (\text{привед.}) = -0,2355$$

№	Раствор NH_3 , мл	$-E_1$	$-E_2$	C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	$p\alpha [\text{NH}_3]$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$
1	2,50	0,0153	0,0153	0,115	0,069	1,162	0,2560
2	3,50	0,0507	0,0508	0,158	0,105	0,978	0,2205
3	5,00	0,0830	0,0832	0,220	0,161	0,793	0,1882
4	8,00	0,1173	0,1177	0,334	0,270	0,568	0,1538
5	12,0	0,1401	0,1404	0,468	0,403	0,394	0,1311
6	16,0	0,1531	0,1533	0,586	0,523	0,281	0,1181
7	25,0	0,1688	0,1690	0,807	0,748	0,116	0,1024
8	35,0	0,1778	0,1778	0,997	0,944	0,013	0,0935
9	37,5	0,1794	0,1794	1,035	0,983	-0,006	0,0919

Таблица 76

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ 2 н. РАСТВОРОМ НИТРАТА АММОНИЯ
ПРИ БОЛЕЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АММИАКА

Объем: 50 мл + число мл 11,0 н. раствора NH_3 [2 н. относительно NH_4NO_3]

$$C_{\text{лутео-соли}}^0 = 0,00490, \quad C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}^0 = 0,02002. \quad E_{\text{ан}}^0 (\text{привед.}) = -0,2348$$

№	Раствор NH_3 , мл	$-E_1$	$-E_2$	C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	$\text{ра} [\text{NH}_3]$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$
1	2,00	0,1341	0,1342	0,423	0,348	0,458	0,1373
2	4,00	0,1705	0,1705	0,815	0,734	0,124	0,1009
3	8,00	0,1950	0,1950	1,516	1,434	-0,179	0,0764
4	16,0	0,2111	0,2111	2,67	2,59	-0,469	0,0593
5	25,0	0,2186	0,2186	3,67	3,60	-0,648	0,0528
6	40,0	0,2253	0,2252	4,89	4,83	-0,826	0,0461
7	50,0	0,2280	0,2279	5,50	5,45	-0,903	0,0434
8	60,0	0,2300	0,2298	6,00	5,95	-0,963	0,0414
9	68,7	0,2305	0,2304	6,36	6,32	-1,006	0,0404

в аммиачный раствор, применяемый в качестве титрующего раствора, добавляли соль аммония до той же концентрации, что и концентрация соли аммония в титруемом растворе. Кроме того, следует отметить, что концентрацию лутео-соли поддерживали низкой не только для предотвращения солевого эффекта из-за уменьшения общей концентрации кобальта во время титрования, но также вследствие плохой растворимости лутео-нитрата в концентрированных растворах нитрата аммония. На рис. 18 представлены кривые $E_{\text{окисл.-восст.}} - \text{ра}[\text{NH}_3]$, дающие графическое представление о всех оксидиметрических титрованиях, включая результаты двух титрований в 2 н. растворе нитрата аммония, не указанные в таблицах. На рисунке также приведены соответствующие значения $E_{\text{окисл.-восст.}}$ и $\text{ра}[\text{NH}_3]$, полученные из опытов с изменяющимся окислительно-восстановительным коэффициентом. Из рис. 18 следует, что для различных солевых сред все экспериментальные точки лежат на одной кривой или близко к ней. Из рисунка видно, что при одинаковых значениях $\text{ра}[\text{NH}_3]$ наклон кривых почти один и тот же в 1 н. растворе хлорида аммония и в 1 и 2 н. растворах нитрата

аммония. К тому же этот наклон продолжает уменьшаться с увеличением концентрации аммиака вплоть до самых высоких концентраций аммиака, при которых вели опыты.

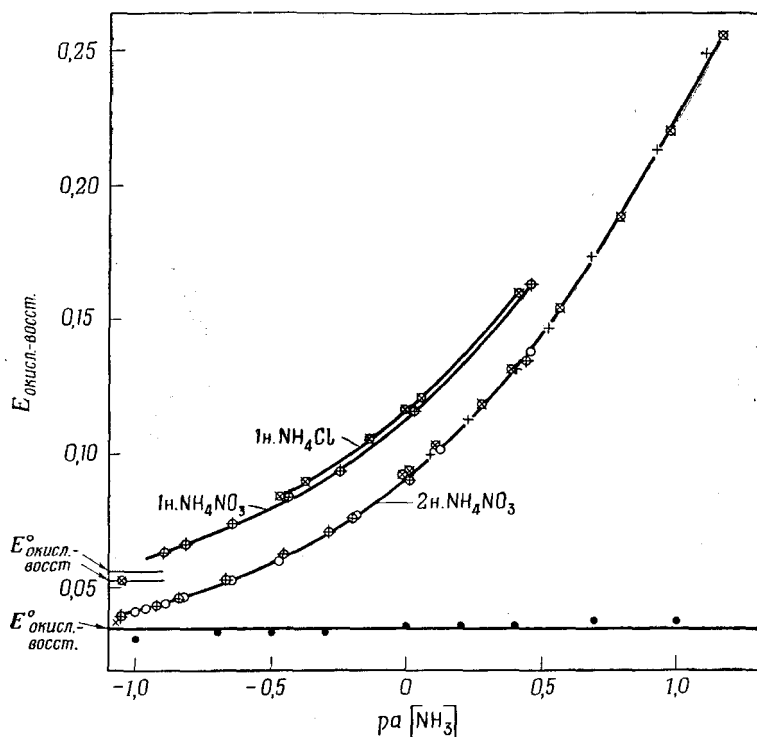


Рис. 18. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{окисл.-восст.}}$) системы из лутео-иона и аммиачных комплексов кобальта (II) от $p\alpha [\text{NH}_3]$ в 1 и 2 н. растворах NH_4NO_3 , а также в 1 н. растворе NH_4Cl при 30° .

На рисунке приведены вычисленные значения нормального потенциала $E^\circ_{\text{окисл.-восст.}}$ для системы из лутео-иона и иона гексамминкобальта (II) в 2 н. растворе NH_4NO_3 , а также соответствующие потенциалы в 1 н. растворе NH_4Cl и в 1 н. растворе NH_4NO_3 .

- в. Расчет кривой образования системы комплексов кобальта (II), нормального окислительно-восстановительного потенциала системы гексаммин-ионов и общей константы устойчивости K_6 системы комплексов кобальта (III)

Кривую образования системы комплексов кобальта (II) можно рассчитать непосредственно из наклона кривой, изображенной на рис. 18, поскольку число молекул аммиака, связанных

с ионом кобальта (III), в большинстве опытов остается равным 6 или по крайней мере очень близко к 6. По этой причине общую формулу наклона (12), приведенную на стр. 30, можно записать так:

$$\frac{dE}{d\text{ра}[\text{NH}_3]} = 0,0601(6 - \bar{n}), \quad (2)$$

если вместо $\text{ра}[\text{A}]$ подставить $\text{ра}[\text{NH}_3]$.

Большую часть измерений проводили в 2 н. растворе нитрата аммония, и поэтому кривую потенциалов в этой солевой среде использовали как основу для вычислений. Исходя из рассматриваемой кривой потенциалов, которую вычерчивали в большом масштабе, получили ряд данных, соответствующих округленным значениям $\text{ра}[\text{NH}_3]$. Эти результаты приведены в табл. 77: окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{окисл.-восст.}}$, наклон кривой $dE/d\text{ра}[\text{NH}_3]$, а также число молекул аммиака, связываемых

Таблица 77

ФУНКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)
НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
ПОТЕНЦИАЛОВ И ИЗМЕРЕНИЙ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ,
А ТАКЖЕ ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА
СИСТЕМЫ ИОНОВ ГЕКСАММИНКОБАЛЬТА В 2 н. РАСТВОРЕ НИТРАТА АММОНИЯ
ПРИ 30°

$\text{ра}[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_3]$	$E_{\text{окисл.-восст.}}$	$\frac{dE}{d\text{ра}[\text{NH}_3]}$	\bar{n} (дифф.)	\bar{n} (интегр.)	\bar{n} (вычисл.)	$0,0601 \lg \alpha_6$	$E^0_{\text{окисл.-восст.}}$
—1,0	6,30	0,0402	—	—	—	5,672	—0,0096	0,0306
—0,7	3,89	0,0507	0,0335	5,44	—	5,454	—0,0174	0,0333
—0,5	2,75	0,0584	0,0445	5,26	—	5,266	—0,0250	0,0334
—0,3	1,86	0,0690	0,0565	5,06	—	5,047	—0,0352	0,0338
0	0,97	0,0907	0,086	4,57	4,65	4,663	—0,0557	0,0350
0,2	0,616	0,1092	0,099	4,35	4,36	4,367	—0,0735	0,0357
0,4	0,398	0,1312	0,115	(4,08)	4,04	4,031	—0,0951	0,0361
0,7	0,200	0,1737	0,158	(3,37)	3,47	3,442	—0,1358	0,0379
1,0	0,100	0,2257	0,190	(2,83)	2,78	2,779	—0,1878	0,0379
								+0,0346

ионом кобальта (II), вычисленное по формуле (2). Это число \bar{n} (дифф.) в таблице сравнивается с числом \bar{n} (интегр.), которое

можно получить интерполяцией кривой рис. 12, графически представляющей результаты измерений со стеклянным электродом, приведенные в табл. 43. Наконец, \bar{n} (вычисл.) соответствует величине функции образования, вычисленной при посредстве констант комплексов кобальта (II), рассчитанных на основании измерений со стеклянным электродом и оксидиметрических измерений. Значения \bar{n} , как и соответствующие величины α (в том числе α_6), приведены ранее в табл. 47 на стр. 195. Нормальный потенциал для ионов гексамминкобальта вычисляли из упомянутой степени образования (α_6) по уравнению

$$E_{\text{окисл.-восст.}}^0 = E_{\text{окисл.-восст.}} + 0,0601 \lg \alpha_6.$$

Вычисленные значения потенциала являются достаточно постоянными. Этого, конечно, следовало ожидать вследствие соответствия между величинами функции образования системы комплексов кобальта (II), рассчитанных весьма различными методами, что только подтверждает правильность сделанных расчетов. Все вычисленные значения нормального потенциала ионов гексамминкобальта в 2 н. растворе нитрата аммония графически представлены на рис. 18, где горизонтальная линия при значении $+0,035$ в показывает принятый средний потенциал в этой среде. Соответствующие нормальные потенциалы в 1 н. растворе нитрата аммония и 1 н. растворе хлорида аммония равны соответственно $+0,055$ и $0,058$. Так как все кривые потенциала имеют приблизительно одинаковую форму, эти значения (подобно приведенным на рис. 18) определяют с достаточным приближением путем измерения числа милливольт, на которое кривая потенциала для 2 н. раствора нитрата аммония лежит ниже соответствующих кривых для 1 н. растворов аммонийной соли.

Если нормальный потенциал системы ионов гексамминкобальта уже известен, устойчивость лутео-иона можно рассчитать непосредственно для данных значений ионной силы, так как соответствующий нормальный окислительно-восстановительный потенциал гексакво-ионов в 1 и 2 н. растворах азотной кислоты при 30° уже был вычислен (см. стр. 241). Если разность между данными нормальными потенциалами обозначить через $\Delta E_{\text{окисл.-восст.}}^0$, то искомая константа для кобальта (III) выразится уравнением

$$\lg K_6(\text{Co}^{3+}) = \frac{\Delta E_{\text{окисл.-восст.}}^0}{0,0601} + \lg K_6(\text{Co}^{++}). \quad (3)$$

Ранее уже было найдено, что константа для кобальта (II) $\lg K_6$ равна 5,11 для 2 н. раствора нитрата аммония; для 1 н. раствора аммонийной соли она составляет $5,11 - 0,062 = 4,74$ (см. стр. 194). Подставляя эти величины в уравнение (3) вместе

с найденной разностью потенциалов 1,844—0,035 для 2 н. и 1,837—0,057 для 1 н. растворов соли, находим, что искомая константа устойчивости лутео-иона $\lg K_6$ равна 35,21 и 34,36 для 2 и 1 н. растворов соли соответственно. Отсюда видно, что данная константа лутео-иона не только очень большая, но также значительно увеличивается с ростом ионной силы.

г. Некоторые опыты с неравновесными аммиачными растворами кобальта

Как уже упоминалось ранее, Лам и Ларсон [12] пытались измерить окислительно-восстановительный потенциал аминов кобальта (II) и (III), но только в аммиачных растворах, свободных от солей аммония, в которых данный аммин кобальта не является устойчивым комплексом. Поэтому понятны наблюдения этих исследователей, что все измеряемые потенциалы медленно изменяются во времени, принимая в конце концов (спустя несколько недель) приблизительно постоянное значение независимо от того, проводили ли начальный опыт с солью гексаммин-, аквопентаммин- или диаквопентамминкобальта (III). Лам и Ларсон принимали, что данный потенциал соответствует определенному равновесию между амминами кобальта (III) и что равновесие устанавливается потому, что платиновые электроды катализируют установление этого равновесия. Лам и Ларсон в основном иначе рассматривали потенциалы в начале каждого опыта. Было найдено, что эти потенциалы не только зависят от типа электрода, перемешивания раствора и т. д., но имеют различные достаточно воспроизводимые значения для каждого изучаемого аммина кобальта. Лам и Ларсон утверждают, что величина данных потенциалов (экстраполированная к нулевому времени на основании определенных теоретических предположений) является мерой относительной устойчивости рассматриваемых аминов кобальта, но это едва ли может быть правильным. Для выяснения данной проблемы автор провел несколько измерений потенциалов с другими солями кобальта (III), кроме лутео-соли, среди которых соли аквопентаммин-, диаквотетраммин- и карбонатотетрамминкобальта. Все титрования проводили в 2 н. растворах нитрата аммония, в которых лутео-ион является устойчивым комплексом. Результаты титрования графически представлены на рис. 19 в виде диаграмм $E_{\text{окисл.-восст.}} - \text{ра}[\text{NH}_3]$. На рисунке сплошная кривая отвечает потенциалу лутео-соли, определяемому равновесием между комплексами кобальта (III), в то время как отдельные точки показывают результат титрования карбонатного комплекса, двух солей диаквотетрамминкобальта и аквопентамминкобальта. Среди двойных точек, отве-

чающих последнему титрованию, нижние соответствуют потенциалу, полученному с золотым электродом, верхние — с платиновым электродом. Из рисунка видно, что все точки лежат довольно близко около теоретической кривой для лутео-соли. Главная цель этих титрований заключается в том, чтобы показать, что в растворах любых солей кобальта (III) получают почти

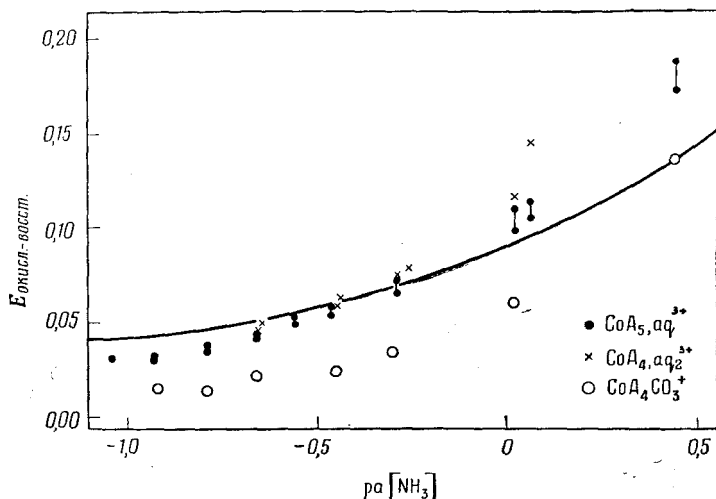


Рис. 19. Результаты некоторых оксидиметрических титрований, в случае когда смеси соли кобальта (II) и различных аминов кобальта (III) титровали аммиаком в 2 н. растворе нитрата аммония при 30°.

Кривая соответствует термодинамически установленному окислительно-восстановительному потенциалу системы из лутео-иона и аммиачных комплексов кобальта (II) в рассматриваемых условиях:

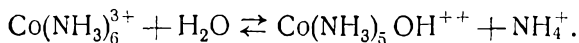
× титрование нитрата диаквотетрамминкобальта; • титрование нитрата аквопентаминкобальта, причем для измерений использовали платиновый (верхняя точка) и золотой (нижняя точка) электроды; ○ титрование нитрата карбонатотетрамминкобальта.

непосредственно потенциал, который, хотя и зависит от природы электрода и еще больше от перемешивания раствора в «состоянии покоя», но мало отличается от величины, которую следовало ожидать, если бы растворы в целом были равновесными по отношению к комплексам кобальта (III). С этой точки зрения ясно, что «индивидуальные» потенциалы, найденные Ламом и Ларсоном для различных аминов кобальта, не имеют реального значения, а являются случайным выражением «конкуренции» между скоростью, с которой устанавливается химическое равновесие, и скоростью, с которой соединения в окружающей

среде диффундируют по направлению к поверхности электрода. Наконец, можно отметить, что Ламу и Ларсону, вопреки их маловероятному объяснению, удалось вычислить довольно приемлемую величину общей константы устойчивости системы комплексов кобальта (III) [13], но это, конечно, обусловлено тем, что ошибка в 100 мв при измерении потенциала лутео-соли существенно не изменяет порядок величины рассматриваемой константы кобальта.

2. Определение констант гидролиза лутео-иона при установлении равновесия в растворах с использованием угля в качестве катализатора

Шварц и Крёниг писали (стр. 245), что раствор лутеохлорида при встряхивании с активированным углем превращается в пурпуреохлорид с одновременным выпадением некоторого количества гидроокиси кобальта (III) и выделением аммиака. Однако то, что образуется пурпуреохлорид, является, несомненно, ошибочным представлением. Лишь гидроксопентаммин-комплекс является устойчивым пентаминовым комплексом [если равновесие устанавливается в аммиачном растворе, это видно из значений константы кислотной диссоциации розео-иона (см. стр. 286) и константы равновесия между розео- и пурпурео-ионами *], а не хлоропентаммин- и не аквопентаммин-комплексы. Если гидролиз идет дальше, то гидроксопентаммин-комплекс может превратиться в дигидроксотетраммин-комплекс, но этот процесс не идет в сколько-нибудь значительной мере, если концентрация аммонийной соли выше $\sim 0,1$ н. Следовательно, существует определенный интервал концентраций аммонийной соли почти от 0,1 до 2 н., в котором лутео- и гидроксопентаммин-комплексы являются единственными комплексами кобальта, присутствующими в растворах в значительных концентрациях. Положение этого интервала не зависит от концентрации аммиака, на что указывает также уравнение



В дальнейшем автор обсуждает сначала результаты измерений, которые позволяют вычислить первую константу гидролиза, соответствующую уравнению, приведенному выше, во всем упомянутом интервале концентраций.

* Согласно данным Лама и Мардена [14] и Лама и Симмонса [15], равновесие между розео- и пурпурео-ионами в слабосолянокислом растворе сильно смещается в сторону розео-иона.

а. Вычисление первой константы гидролиза лутео-иона на основании оптического анализа равновесных растворов, содержащих, кроме лутео-ионов, лишь ионы гидроксопентаммин-кобальта

Согласно Шварцу и Крёнигу установление равновесия между растворенными комплексами кобальта (III) под влиянием активированного угля сопровождается медленно происходящим дальнейшим разложением до гидроокиси кобальта (III). Следовательно, равновесие, устанавливающееся между растворенными комплексами кобальта (III), не обязательно является точно термодинамическим равновесием. Но установление равновесия между лутео-, гидроксопентаммин- и дигидроксотетраммин-ионами в аммиачных растворах аммонийной соли является настолько быстрым по сравнению с медленно происходящим разложением до гидроокиси кобальта (III), что полученное стационарное состояние практически идентично термодинамическому равновесию. Кроме того, медленное выпадение гидроокиси кобальта (III) не всегда представляет собой необратимый процесс. Это явление наблюдалось в отдельных опытах, когда 5 н. раствор аммиака, 3 н. по отношению к хлориду аммония, встряхивали в течение нескольких суток со свежесажденной гидроокисью кобальта (III) и активированным углем. Было найдено, что в конце опыта в растворе образуется некоторое количество лутео-соли.

Об установлении равновесия. В опытах использовали уголь двух сортов — один представлял собой тонкоизмельченный свободный от хлоридов и кислоты технический уголь нью-йоркской фирмы «Merck & Co», другой — уголь из сахара марки «для анализа». Второй сорт угля активировали нагреванием до белого каления в течение часа в газовой печи, но даже после такой обработки он не был настолько активным, как уголь Мерка, и его использовали только в двух опытах. Все опыты проводили в воздушном термостате при 30°. Примерно 100—250 мл начальных растворов встряхивали с 0,25—1 г угля Мерка или 4 г угля из сахара на 100 мл раствора. Точный состав начальных растворов указан в табл. 78а. Растворы помещали в конические колбы с резиновыми пробками и перемешивали мешалками, приводимыми в движение электромотором. Установление равновесия наблюдали оптически, отбирая время от времени пробы и (после отделения катализатора фильтрованием) определяя поглощение света образцами при двух длинах волн: 550 и 590 мμ, при которых гидроксопентаммин-комплекс обладает коэффициентом экстинкции, значительно более высоким, чем E для лутео-иона (см. рис. 20). Это позволяло, в частности, определять малое количество ионов гидроксопентамминкобальта в равновесной смеси

Таблица 78а

ИСХОДНЫЕ РАСТВОРЫ, КОЛИЧЕСТВО И СОРТ УГЛЯ, ПРИМЕНЯВШЕГОСЯ
В ОПЫТАХ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

№	$C_{NH_4}^0$	Анион	$C_{NH_4}^0$	C_{Co}^0	Соль Со	E_{550}^0	E_{590}^0	Количество угля, г/100 мл
1	0	Нитрат	1,002	0,0399	Лутео	—	—	0,8 (фирма «Мерск»)
2	0	»	1,002	0,0401	»	—	—	0,8 » »
3	0,080	»	1,002	0,0401	»	—	—	0,8 » »
4	0,080	»	1,002	0,0360	»	—	—	4,0 (из сахара)
5	0,080	»	1,002	0,0400	Розео	—	—	4,0 » »
6	0,250	»	0,997	0,00904	Лутео	—	—	0,5 (фирма «Мерск»)
7	0,250	»	0,997	0,00905	Розео	—	—	0,5 » »
8	0,250	Хлорид	0,997	0,0399	»	—	—	0,5 » »
9	0,250	»	0,997	0,0400	Лутео	—	—	0,5 » »
10	0,500	Нитрат	0,2505	0,00842	»	—	—	1,0 » »
11	0,500	Хлорид	0,2503	0,0400	»	4,42	0,865	0,5 » »
12	0,500	Нитрат	0,996	0,00785	»	—	—	0,25 » »
13	0,500	»	0,996	0,00806	»	—	—	1,0 » »
14	0,500	Хлорид	0,997	0,0399	»	4,44	0,893	0,5 » »
15	0,500	»	2,506	0,0399	»	4,55	0,900	0,5 » »
16	0,500	Нитрат	5,012	0,00797	»	—	—	0,5 » »
17	0,500	Хлорид	5,012	0,0400	»	4,55	0,895	0,5 » »
18	1,00	»	0,997	0,0400	»	4,51	0,919	0,5 » »
19	2,00	»	0,997	0,0400	»	—	—	0,5 » »
20	2,00	»	0,997	0,0400	»	4,52	0,853	0,4 » »

Таблица 78б

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ КОБАЛЬТА В РАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРАХ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО МЕЖДУ ЛУТЕО- И ГИДРОКСОПЕНТАММИН-ИОНАМИ

№	Продолжи- тельность встряхива- ния, часы	C_{Co} (электр.)	C_{Co} (оптич.)	E_{550}	E_{590}	α_6 (550)	α_6 (590)	α_6 (средн.)	$1 - \alpha_6$
1	37	0,0367	—	31,7	10,35	0,233	0,178	0,215	0,785
2	16	0,0374	—	31,5	10,21	0,238	0,190	0,222	0,778
3	40	0,0383	—	20,45	6,32	0,550	0,528	0,543	0,457
4	77	0,0357	—	19,1	6,41	0,588	0,520	0,565	0,435
5	77	0,0397	—	21,2	6,83	0,529	0,484	0,514	0,486
6	24	—	0,00832	11,60	3,12	0,800	0,806	0,802	0,198
7	26	—	0,00828	11,51	3,30	0,803	0,791	0,799	0,201
8	26	—	0,0390	11,04	3,02	0,816	0,815	0,816	0,184
9	24	—	0,0395	10,97	3,06	0,818	0,811	0,816	0,184
10	48	—	0,00674	8,77	2,53	0,880	0,858	0,873	0,127
11	25	—	0,0396	8,02	2,03	0,901	0,901	0,901	0,099

№	Продолжи- тельность встряхива- ния, часы	C_{Co} (электр.)	C_{Co} (оптич.)	E_{550}	E_{590}	α_6 (550)	α_6 (590)	α_6 (средн.)	$1 - \alpha_6$
12	39	—	0,00740	7,58	2,21	0,913	0,885	0,904	0,096
13	39	—	0,00655	7,75	2,06	0,908	0,898	0,905	0,095
14	15	0,0393	0,0389	7,38	1,83	0,918	0,918	0,918	0,082
15	39	0,0398	0,0396	6,85	1,61	0,934	0,937	0,935	0,065
16	25	—	0,00744	6,33	1,57	0,948	0,941	0,946	0,054
17	47	0,0391	0,0394	6,17	1,40	0,953	0,956	0,954	0,046
18	15	0,0395	0,0394	5,61	1,25	0,969	0,969	0,969	0,031
19	23	—	0,0399	4,89	0,97	0,989	0,993	0,990	0,010
20	41	—	0,0398	4,875	0,99	0,989	0,992	0,990	0,010

Таблица 78в

КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА И ИОНА АММОНИЯ В РАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРАХ
И ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПЕРВОЙ КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА ЛУТЕО-ИОНА

№	C_{NH_3} (титр.)	$C_{\text{пент.}}$	$C_{Co}^0 - C_{Co}$	$[NH_3]$	$\frac{\Delta C_{NH_3}}{[NH_3]}$	$\{NH_4^+\}$ (вычисл.)	$\{NH_4^+\}$ (эксп.)	k_{h_1}	μ
1	1,009	0,0288	0,0032	0,980	0,032	0,0384	0,0355	(0,13)	0,17
2	1,003	0,0291	0,0027	0,974	0,037	0,0372	0,035	(0,12)	0,17
3	0,996	0,0175	0,0018	0,978	0,030	0,1029	0,091	0,077	0,27
4	0,955	0,0155	0,0003	0,939	0,068	0,0963	0,110 ^a	0,074	0,26
5	0,940	0,0193	0,0003	0,921	0,046	0,1001	0,093	0,088	0,27
6	0,982	0,0017	0,0007	0,980	0,019	0,254	0,250	0,063	0,30
7	0,965	0,0017	0,0008	0,963	0,028	0,254	0,250	0,064	0,30
8	0,948	0,0072	0,0009	0,941	0,020	0,260	0,246	0,059	0,47
9	0,983	0,0073	0,0005	0,976	0,023	0,259	0,244	0,058	0,47
10	0,2495	0,00086	0,0017	0,249	0,028	0,506	—	0,074	0,54
11	0,253	0,0039	0,0006	0,249	0,012	0,506	—	0,056	0,73
12	0,974	0,00071	0,00045	0,973	0,025	0,502	—	0,053	0,54
13	0,976	0,00062	0,0015	0,975	0,025	0,505	—	0,053	0,54
14	0,980	0,0032	0,0006	0,977	0,022	0,505	—	0,045	0,73
15	2,46	0,0026	0,0001	2,46	0,020	0,503	—	0,035	0,73
16	4,92	0,00040	0,0005	4,92	0,019	0,502	—	0,029	0,54
17	4,92	0,0018	0,0009	4,92	0,019	0,503	—	0,024	0,73
18	0,978	0,0012	0,0005	0,977	0,022	1,003	—	0,032	1,24
19	0,970	0,00038	0,0001	0,970	0,028	2,001	—	0,020	2,24
20	—	0,00039	0,0002	(0,970)	—	2,001	—	0,020	2,24

^a Несомненно, слишком высокое значение из-за ошибки, обусловленной присутствием двуокиси углерода, так как до измерения раствор стоял в течение нескольких суток.

со значительной точностью. Скорость, с которой устанавливалось равновесие, зависела не только от природы угля, а также от концентрации аммиака и аммонийной соли (в соответствии с ориентировочными опытами с металлическим катализатором, см. стр. 245). Таким образом, самая высокая скорость установления равновесия наблюдалась в растворах № 1 и 2 без добавления аммонийной соли; здесь также была самая большая потеря кобальта, $C_{Co}^0 - C_{Co}$ (см. табл. 78в) вследствие разложения растворенных комплексов до гидроокиси кобальта (III). В этих растворах установление равновесия при помощи 0,8 г угля Мерка наполовину заканчивалось уже за 15 мин. Для сравнения можно упомянуть, что с 4 г угля из сахара для того же превращения требовалось $1\frac{1}{2}$ —2 часа согласно предварительным опытам при идентичных условиях. То, что более медленное действие угля из сахара вызывает также меньшую потерю кобальта, очевидно из опытов № 4 и 5 табл. 78. Скорость установления равновесия при высоких концентрациях аммонийной соли далее не изучалась. Было только установлено, что равновесие полностью достигается в течение одних суток. В качестве примера можно привести следующие данные по установлению равновесия в растворах № 15 и 17 табл. 78:

№	$C_{\text{лутео}}^0$	E_{550}^0	E_{590}^0	C_{Co} (часы)	E_{550}	E_{590}	C_{Co} (часы)	E_{550}	E_{590}
15	0,0399	4,55	0,90	0,0398 (22)	6,85	1,62	0,0396 (39)	6,85	1,61
17	0,0400	4,55	0,90	0,0396 (15)	6,04	1,37	0,0394 (47)	6,17	1,40

E^0 и E здесь, как и в табл. 78, соответствуют молярным коэффициентам экстинкции раствора (на 1 моль/л Со при толщине слоя 1 см) при данных длинах волн до и после встряхивания с углем в течение указанного времени. Особенно следует отметить, что в рассматриваемых растворах, каждый из которых 0,5 н. по отношению к аммонийной соли, равновесие достигается почти полностью без уменьшения концентрации кобальта более чем на 1%. Концентрацию кобальта в равновесном растворе определяли или электролизом аммиачного раствора [16] после упаривания и разложения комплексной соли концентрированной серной кислотой, или оптическим методом путем определения экстинкции раствора при длине волны 481 мμ, при которой лутео- и гидроксопентаммин-комплексы имеют одинаковый коэффициент экстинкции. Таким образом, измерения экстинкции позволили определить общее содержание кобальта и его распре-

деление между лутео- и гидроксопентаммин-комплексами. Экспериментальная основа этих определений будет рассмотрена несколько более тщательно, прежде чем будет начато обсуждение экспериментальных данных.

Оптический анализ. Этот метод основан на знании кривых поглощения лутео- и гидроксопентаммин-ионов, или по крайней мере на данных поглощения этих соединений при некоторых длинах волн. Кривые поглощения лутео- и гидроксопентаммин-ионов

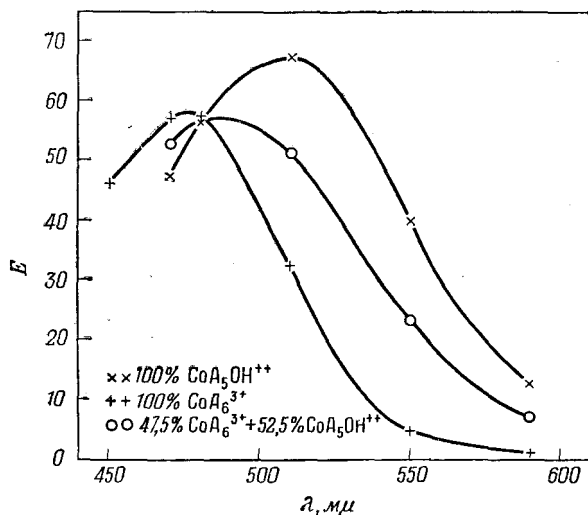


Рис. 20. Кривые поглощения лутео- и гидроксопентамминкобальт (III)-ионов и смеси этих двух ионов в растворах, содержащих аммиак и NH_4NO_3 приблизительно при 25° .

Ордината — молярные коэффициенты экстинкции E , абсцисса — длина волн.

недавно получили Кишш и Чегледи [17] для довольно широкого интервала длин волн, но недостаточно точно. Поэтому автор определил кривые поглощения еще раз при пяти или шести различных длинах волн. Величины экстинкции, полученные автором, приведены на рис. 20, где по оси ординат откладывали молярные коэффициенты экстинкции, а по оси абсцисс — длины волн в миллимикронах. Некоторые точки на кривых представляют собой результаты измерений светопоглощения для смеси 47,5% лутео- и 52,5% гидроксопентаммин-солей. Из рисунка видно, что кривая, проведенная через эти точки, проходит через общую точку пересечения и делит расстояние между кривыми лутео- и гидроксопентаммин-солей на пропорциональные

отрезки, что убедительно подчеркивает правильность выбора принципа анализа. Для измерений светопоглощения * применяли спектрофотометр Кёнига — Мартенса с точечным источником света. Вместо обычного типа трубок поглощения применяли маленькие удобные кюветы, такие же, какие используют в спектрофотометре Пульфриха. Толщина слоя была равна соответственно 2 и 5 см. Кюветы закрывали плоской стеклянной пластинкой, служившей крышкой. Все измерения проводили в темной комнате, где температуру поддерживали 24—26°.

В качестве гексамминовых солей использовали лутеохлорид, полученный по методике с углем и переосажденный один раз для удаления каких-либо следов пентаминовой соли. В качестве пентаминовой соли использовали розеонитрат; его очищали от лутео-соли через оксалат, как описано Йергенсенем [18]. Содержание кобальта как в лутео-, так и в розео-солях отвечало формуле соединений, и поэтому растворы можно было готовить просто растворением рассчитанных количеств соли. В табл. 79 коротко представлены измерения экстинкции чистых комплексных солей в аммиачных растворах. Розео-соль здесь полностью превратилась в гидроксопентаминовую соль.

Все растворы с высокой концентрацией аммонийной соли имели совершенно постоянную окраску даже в течение продолжительного времени, но в случае пентаминовых растворов с малым содержанием ионов аммония, исключительно вследствие превращения розео-соли в гидроксопентаммин-комплекс, наблюдалось медленное изменение окраски в течение нескольких суток. Изменение было особенно заметным в самых разбавленных растворах гидроксопентаммин-соли, но его также можно было наблюдать в довольно концентрированных растворах. Так, было найдено, что 0,04 М раствор гидроксопентаммин-соли с малым содержанием аммония имеет следующие молярные коэффициенты экстинкции спустя 20 суток:

	470	480	510	550	590 $m\mu$
$E_{\text{пент.}}$ (20 суток)	45,6	55,9	68,5	41,0	13,1

(Экстинкции при 550 и 590 $m\mu$ непосредственно после приготовления раствора даны в табл. 79.)

* Эти измерения были проведены в лаборатории доктора Михаэлиса в Нью-Йорке, в то время как ранее упомянутые измерения светопоглощения (стр. 197) проводили в лаборатории профессора Кристиансена в Копенгагене.

Таблица 79

МОЛЯРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭКСТИНКЦИИ ЛУТЕО-
И ГИДРОКСОПЕНТАММИН-ИОНОВ

λ , м μ	$E_{\text{лутео}}$	$C_{\text{лутео}}$	$[\text{NH}_4^+]^a$	$[\text{NH}_3]$	$E_{\text{пент.}}$	$C_{\text{пент.}}$	$[\text{NH}_4^+]^b$	$[\text{NH}_3]$
470	56,8	0,0075	0	1,0	47,2	0,0100	0,01	1,0
480	57,4	0,0075	0	1,0	56,7	0,0100	0,01	1,0
481	57,0	0,0068	0	1,0				
510	32,4	0,0090	0	0,2	67,6	0,0100	0,01	1,0
510	32,3	0,0075	0	1,0	68,5	0,0100	2,0	1,0
550	4,42	0,0400	0,5	0,25	39,6	0,0100	0,01	1,0
550	4,44	0,0399	0,5	1,0	40,1	0,0400	0,04	1,0
550	4,55	0,0399	0,5	2,5	39,7	0,0100	2,0	1,0
550	4,55	0,0400	0,5	5,0	41,3	0,0100	2,0	8,0
550	4,51	0,0400	1,0	1,0				
550	4,52	0,0400	2,0	1,0				
590	0,89	0,0399	0,5	1,0	12,45	0,0400	0,04	1,0
590	0,90	0,0400	0,5	5,0	12,3	0,0100	2,0	1,0
590	0,92	0,0400	1,0	1,0				
590	0,85	0,0400	2,0	1,0				

^a Хлорид.

^b Нитрат.

Очевидно, изменение не может обуславливаться образованием лутео-ионов; более разумно предположить, что начинается образование дигидроксотетраммин-комплекса. Спектр поглощения дигидроксотетраммин-иона неизвестен, однако известно*, что диаквотетраммин и многие диацитотетраммин-комплексы обладают более сильным поглощением в оранжевой и красной областях и менее значительным поглощением в зеленой области, чем лутео- или гидроксопентаммин-комплексы. Этот факт косвенно подтверждает предположение автора о начале образования тетрамина, если учесть, что дигидроксотетраммин-комплекс обязательно должен образоваться в рассматриваемых щелочных растворах (с $\text{pH} > 10$).

Данные табл. 79 показывают, что даже значительные изменения концентрации кобальта, аммиака или аммонийной соли вызывают лишь незначительную деформацию спектров поглощения как лутео-, так и гидроксопентаммин-ионов. Наблюдается

* См. [17] и приведенную там литературу.

небольшое увеличение поглощения с ростом концентрации аммонийной соли или аммиака. Но это увеличение в большинстве случаев настолько мало, что оказалось более полезным пренебречь им как при оптическом определении кобальта, так и при расчете распределения кобальта между лутео- и гидроксопентаммин-ионами в исследованных равновесных растворах. При вычислении распределения кобальта по данным измерений при длинах волн 550 и 590 мμ использовали следующие средние значения экстинкции: 1) при 550 мμ $E_{\text{лутео}} = 4,5$; $E_{\text{пент.}} = 40,0$ и 2) при 590 мμ: $E_{\text{лутео}} = 0,9$; $E_{\text{пент.}} = 12,4$. Молярный коэффициент экстинкции в точке пересечения кривых поглощения был равен 57,0 при 481 мμ, где $E_{\text{лутео}} = E_{\text{пент.}}$.

Обсуждение результатов измерений равновесия в растворах. Равновесные растворы встряхивали в течение времени, указанного в табл. 78б, затем отфильтровывали уголь и анализировали фиксированные равновесные растворы. В табл. 78б C_{Co} (оптич.) и C_{Co} (электр.) соответствуют общим концентрациям кобальта, установленным оптически или электролитически. $\alpha_6(550)$ и $\alpha_6(590)$ — доли общего количества кобальта, присутствующего в виде лутео-ионов, вычисленные из экспериментальных значений экстинкции при данных длинах волн. Кроме пяти первых растворов, в которых концентрация аммиака $\leq 0,1$ н., наблюдается вообще очень хорошее соответствие между концентрациями кобальта, установленными двумя разными способами, и значениями α_6 , вычисленными при разных длинах волн. Этот факт непосредственно указывает на то, что в равновесных растворах с концентрацией аммонийной соли более чем 0,1 н., кроме лутео-ионов, содержатся только гидроксопентаммин-ионы. При малых концентрациях аммонийной соли в растворе, по-видимому, присутствует небольшое количество третьего соединения. С точки зрения вышеуказанного непрерывного изменения растворов гидроксопентаммин-соединений с малым содержанием аммония целесообразно предположить, что этим соединением является дигидроксотетраммин-комплекс. Чтобы полностью использовать полученные результаты, было вычислено среднее значение α_6 для всех исследованных растворов независимо от этого комплекса, причем экстинкции, измеренные при 550 мμ, были приравнены удвоенной величине экстинкции при 590 мμ.

Через C_{NH_3} (титр.) в табл. 78в обозначена концентрация аммиака, титруемого непосредственно по метиловому оранжевому или метиловому красному до отчетливой красной окраски. Поскольку присутствующий гидроксопентаммин-комплекс титруется аммиаком, то C_{NH_3} (титр.) представляет собой только кажущуюся концентрацию аммиака. Истинная концентрация

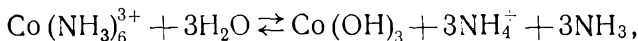
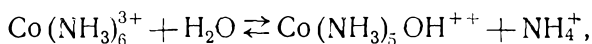
свободного аммиака, вычисленная из уравнения

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}(\text{титр.}) - C_{\text{пент.}} = C_{\text{NH}_3}(\text{титр.}) - C_{\text{Co}}(1 - \alpha_6), \quad (4)$$

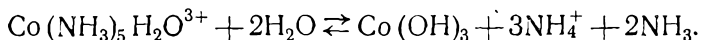
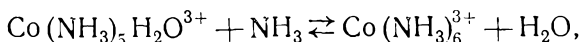
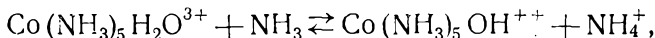
приведена в пятой колонке табл. 78в.

Концентрация аммиака в равновесных растворах вообще меньше, чем в начальных растворах, так как часть аммиака адсорбируется на поверхности угля. Трудно также избежать потерь небольших количеств аммиака при отфильтровывании угля, даже если пользоваться маленькой воронкой, покрытой часовым стеклом. Проблема определения состава равновесного раствора действительно довольно сложна. Следует учитывать не только процесс, происходящий между комплексами кобальта в гомогенном растворе, но также в какой мере и в какой форме различные соли кобальта адсорбируются углем. Если, согласно Шварцу и Крёнигу (см. стр. 246), предположить, что кобальт адсорбируется исключительно в виде гидроокиси кобальта (III), то нужно рассмотреть следующие реакции:

1) если вначале прибавлена лутео-соль,



и 2) если вначале прибавлена розео-соль,



Указанные выше реакции легко приводят к следующим выражениям для начальной концентрации и концентрации свободного аммиака в равновесных растворах:

1) если вначале прибавлена лутео-соль,

$$C_{\text{NH}_3}^0 = [\text{NH}_3] - 3(C_{\text{Co}}^0 - C_{\text{Co}}) + \Delta C_{\text{NH}_3}, \quad (5)$$

и 2) если вначале прибавлена розео-соль,

$$C_{\text{NH}_3}^0 = [\text{NH}_3] + C_{\text{Co}} - 2(C_{\text{Co}}^0 - C_{\text{Co}}) + \Delta C_{\text{NH}_3}. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) ΔC_{NH_3} соответствует уменьшению концентрации аммиака вследствие адсорбции или потери аммиака и может быть вычислено непосредственно из этих выражений. В табл. 78в приведена вместо ΔC_{NH_3} относительная потеря аммиака $\frac{\Delta C_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3]}$. Можно видеть, что относительная потеря в сред-

нем представляет собой величину порядка 2—3%. В большинстве опытов использовали 1 г (или меньше) угля Мерка на 100 мл раствора. Отдельный опыт показал, что максимальное количество угля вследствие адсорбции вызывает потерю аммиака, равную только ~1% в 1 н. аммиачном растворе. В случае 1 н. раствора по отношению к хлориду аммония потеря была даже меньше, а именно ~0,5%. Это находится в соответствии с тем фактом, что относительная потеря аммиака в основном не зависит от концентрации аммиака и почти не зависит от количества используемого угля, а, по-видимому, обуславливается потерей его в процессе фильтрования. Адсорбция важна лишь в опытах № 4 и 5, в которых использовали особенно большие количества угля (4 г угля из сахара на 100 мл); здесь потеря аммиака значительно больше, чем «обычная» потеря, равная 2—3%.

В седьмой колонке $[\text{NH}_4^+]$ (вычисл.) означает концентрацию аммония, полученную из начальной концентрации иона аммония $C_{\text{NH}_4^+}^0$ по уравнению

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4^+}^0 + C_{\text{пент.}} + 3(C_{\text{Co}}^0 - C_{\text{Co}}). \quad (7)$$

Эту концентрацию также определяли непосредственно в разбавленных растворах аммонийной соли со стеклянным электродом. Потенциал измеряли по сравнению со стандартными растворами аммонийной соли приблизительно той же концентрации и ионной силы, что и сами равновесные растворы.

$[\text{NH}_4^+]$ (эксп.) в восьмой колонке табл. 78в представляет собой концентрацию иона аммония, полученную этим путем. Соответствие с вычисленными концентрациями иона аммония в общем вполне хорошее. Константа гидролиза

$$k_{h_1} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}][\text{NH}_4^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]} = \frac{(1 - \alpha_6)[\text{NH}_4^+]}{\alpha_6} \quad (8)$$

была вычислена по экспериментально найденным концентрациям аммония в опытах № 1—3 и 5. Во всех других опытах применяли вычисленные концентрации аммонийной соли, и в девятой колонке приведены значения k_{h_1} , рассчитанные на этом основании и с использованием величин α_6 . Значения, вычисленные из данных опытов № 1 и 2, взяты в скобки, поскольку они являются неточными из-за образования тетрамина и, вероятно, несколько завышены. Наконец, μ в последней колонке табл. 78в

представляет собой ионную силу исследуемого равновесного раствора, данную выражением

$$\mu = 6C_{\text{лутео}} + 3C_{\text{пент.}} + [\text{NH}_4^+].$$

Вследствие общих закономерностей влияния соли константа равновесия, подобная k_h , с увеличением ионной силы уменьшалась бы, так как эта константа равна произведению концентраций двухзарядного и однозарядного ионов, деленному на концентрацию трехзарядного иона. Соответственно вычисленное значение константы гидролиза в 1 н. водном растворе аммиака уменьшается не только с увеличением концентрации аммонийной соли, но также с увеличением концентрации кобальта при постоянной концентрации аммонийной соли. Аммиак не входит в выражение для k_h , и поэтому наблюдаемое изменение k_h с концентрацией аммиака следует рассматривать как влияние среды, так как другие формы комплексообразования исключены (см. стр. 286). У аммиака меньшая диэлектрическая проницаемость, чем у воды, и поэтому следовало бы предположить, что добавление аммиака независимо от величины ионного заряда присутствующих ионов увеличит активность всех ионов почти одинаково [II, стр. 44]. k_h действительно уменьшается — даже значительно — с увеличением концентрации аммиака, что видно из опытов № 10—18.

6. Методы определения лутео-, гидроксопентаммин- и дигидроксотетраммин-ионов в смесях этих комплексов. Применение этих методов для вычисления второй константы гидролиза лутео-иона

В предыдущем разделе (XI, 2,а) было отмечено, что различные наблюдения, по-видимому, указывают на наличие небольшого количества дигидроксотетраммин-комплекса в равновесных растворах лутео- и гидроксопентаммин-комплексов при концентрациях аммонийной соли ниже 0,1 н. Количество гидроксопентаммин-комплекса должно увеличиваться с уменьшением концентрации иона аммония. То, что это действительно так, подтверждено следующим опытом. 0,04 М раствор лутео-соли, в котором концентрации аммиака и гидроокиси натрия были равны 1 и 0,1 н. соответственно, встряхивали в течение 16 час. с активированным углем. За это время половина кобальта осаждалась в виде гидроокиси кобальта (III), но оставшиеся ионы кобальта имели значительно больший молярный коэффициент экстинкции, чем лутео- или гидроксопентаммин-ионы. Так, было найдено, что молярный коэффициент экстинкции равен 49,6

при 550 мμ и 21,4 при 590 мμ. Если раствор подкисляли небольшим избытком соляной кислоты и выпаривали досуха в вакууме, то в течение нескольких суток остаток давал с концентрированными серной и соляной кислотами зеленый осадок сульфата дихлоротетрамминкобальта (опыты Серенсена с диаквотетраммин-комплексами). Кроме этого опыта, никаких других исследований в области больших концентраций щелочи проведено не было и в дальнейшем ограничимся обсуждением результата полного химического анализа двух равновесных растворов, составы которых очень близки к составам растворов № 1 и 2 в табл. 78. Сначала обсудим методы, применявшиеся для этой цели.

Аналитические методы. Еще в 1899 г. Серенсен [6] разработал методы разделения гексаммин-, аквопентаммин- и диаквотетраммин-соединений. Можно считать, что задача настоящего раздела работы идентична проблеме, которую решал Серенсен. Согласно Серенсену, лутео-комплекс определяют в виде лутео-оксалата, аквопентаммин-комплекс — в виде пурпуреохлорида после кипячения с соляной кислотой и диаквотетраммин-соединение — в виде малорастворимого сульфата дихлоротетрамминкобальта. С незначительными улучшениями автор применил методы Серенсена для случая лутео- и аквопентаммин-(гидроксопентаммин)-комплексов. Но метод определения диаквотетраммин-комплекса был недостаточно точен для этих целей. Поэтому применяли метод, в котором сумму всех комплексов кобальта с менее чем 5 молекулами аммиака титровали феррицианидом в аммиачном растворе после восстановления соляной кислотой (ср. титрование кобальта (II) Томичеком и Фрейбергером [7]).

Если прокипятить раствор диаквотетраммин-комплекса приблизительно с равным объемом концентрированной соляной кислоты, то он в течение нескольких минут полностью восстановится до соли кобальта (II), в то время как раствор аквопентаммин-комплекса, подвергнутый той же обработке, количественно перейдет в пурпуреохлорид. Автор использовал это для определения тетрамина так же, как и пентамина; но, конечно, имеется ряд трудностей, связанных с анализом смесей всех комплексов. Если раствор аквопентаммин-соли содержит также некоторое количество лутео-соли, то большая часть ее выпадает в виде лутеоохлорида вместе с пурпуреохлоридом. Серенсен удалял лутеоохлорид из осадка промыванием 50%-ным спиртом. Однако этот метод имеет тот недостаток, что пурпуреохлорид частично растворяется в данной среде. Дальнейшими исследованиями было найдено, что 2 н. соляная кислота, особенно насыщенная пурпуреохлоридом (раствор является настолько разбавленным, что он бесцветен), представляет собой растворитель, при помощи которого можно удалить всю лутео-соль лишь

с минимальной потерей пурпуреохлорида. Описанные ниже опыты могут служить в качестве примера.

Опыт 1: 11 мл концентрированной 12 н. соляной кислоты добавляли к раствору 0,1738 г розео-нитрата (0,000499 М) и 0,133 г лутеохлорида в 9,98 мл 0,5 н. раствора хлорида аммония, 1 н. по отношению к аммиаку. Смесь кипятили в течение 10 мин., и осадок отфильтровывали с отсасыванием на стеклянном фильтре, заранее взвешенном. Осадок промывали 2 н. соляной кислотой (~60 мл) до тех пор, пока фильтрат не оставался некоторое время совсем бесцветным, после чего промывали 96%-ным спиртом и, наконец, сушили при 100° в сушильном шкафу. Полученный пурпуреохлорид весил 0,1232 г, в то время как теоретический выход равен 0,1250 г. Более низкий выход в основном обусловлен тем, что для удаления лутео-соли применяли соляную кислоту, не содержащую пурпурео-соли. Так, после еще одного промывания 60 мл чистой 2 н. соляной кислоты осадок весил 0,1214 г, в то время как при последующем промывании 60 мл соляной кислоты, насыщенной пурпуреохлоридом, вес осадка уменьшился лишь до 0,1209 г. Поэтому для анализа равновесных растворов, приведенных в табл. 80, применяли исключительно 2 н. соляную кислоту, насыщенную пурпуреохлоридом.

В смесях аквопентаммин- и диаквотетраммин-солей последнюю определяли в виде соли кобальта (II) после кипячения с соляной кислотой. Но недостаток этого метода состоит в том, что осажденная пурпурео-соль мешает полному восстановлению тетраамминовой соли, вероятно потому, что она захватывает некоторое количество хлорида хлороаквотетрамминкобальта. В большинстве опытов в фильтрате от пурпуреохлорида было обнаружено лишь 80—90% от теоретического количества соли кобальта (II), но растворением этого пурпуреохлорида в очень разбавленной соляной кислоте и далее повторным осаждением крепкой соляной кислотой было получено еще 80—90% остаточного количества тетраамминовой соли. В этих опытах использовали раствор нитрата диаквотетрамминкобальта в азотной кислоте, приготовленный растворением 0,2715 г воздушно-сухого нитрата карбонатотетрамминкобальта в 100 мл 1 н. раствора азотной кислоты. Нитрат карбонато-комплекса получали по Иергенсену [19] и очищали от следов лутео-соли переосаждением из спирта. Соль, согласно Бенрату [20], содержала одну молекулу кристаллизационной воды, поэтому приготовленный раствор должен был быть 0,101 М. В следующих опытах, № 2—6, этот раствор титровали 0,1000 н. раствором феррицианида калия после восстановления соляной кислотой и последующего добавления избытка аммиака в атмосфере азота.

Опыт 2. 9,98 мл раствора тетрааммина кипятили 10 мин. с 12 мл 12 н. соляной кислоты; на титрование пошло 1,01 мл феррицианида, т. е. столько, сколько ожидали.

Опыт 3. 15 мл 12 н. соляной кислоты добавляли к смеси 9,98 мл раствора тетрааммина и 5 мл 0,1 н. раствора нитрата гидроксопентаминкобальта, содержащего хлорид аммония и аммиак, концентрация которых была равна 0,5 и 1 н. соответственно. Смесь кипятили 25 мин. при частичном упаривании. Пурпуреохлорид отфильтровывали с отсасыванием на стеклянном фильтре и промывали небольшим количеством соляной кислоты концентрации (1 : 1). Фильтрат (который в этих опытах собирали в маленькую цилиндрическую колбу для отсасывания) титровали раствором феррицианида. На титрование пошло 0,85 мл. Осажденный пурпуреохлорид растворяли теплой 0,005 н. соляной кислотой на фильтре и фильтрат еще раз кипятили с равным объемом концентрированной соляной кислоты. Фильтрат от переосажденного пурпуреохлорида снова титровали феррицианидом. В этот раз на титрование потребовалось 0,16 мл феррицианида. Следовательно, общий расход феррицианида был равен $0,85 + 0,16 = 1,01$ мл, т. е. теоретическому значению.

Опыт 4. Такой же раствор, как в опыте 3, обрабатывали аналогичным способом; единственное отличие заключалось в том, что смешивали фильтраты от пурпуреохлорида. На этот раз было израсходовано 0,98 мл раствора феррицианида, т. е. на 3% меньше требуемого.

Два следующих опыта были проведены с растворами, в которых присутствовал лутеохлорид.

Опыт 5. 22 мл 12 н. соляной кислоты прибавляли к смеси 9,98 мл раствора тетрааммина и 10 мл 0,1 М раствора лутеохлорида, содержащих хлорид аммония и аммиак, концентрация которых равна 0,5 и 1 н. соответственно. Смесь кипятили и упаривали до меньшего объема. До титрования добавляли воду и 5 н. водный раствор аммиака в количестве, достаточном для полного растворения осадка. Тем не менее на титрование пошло лишь 0,92 мл раствора феррицианида, или на 10% меньше требуемого. Таким образом, опыт показал, что большие количества лутео-соли при отношении к начальной концентрации тетраамминовой соли, как 10 : 1, в значительной степени уменьшают точность титрования кобальта (II). Лучшие результаты были получены по другой методике, по которой основную часть лутео-соли удаляли перед титрованием.

Опыт 6. 9,98 мл раствора тетрааммина плюс 5 мл такого же раствора лутеохлорида, как и в опыте 5, кипятили 15 мин. с равным объемом концентрированной соляной кислоты. Затем

фильтрованием с отсасыванием раствор отделяли от нерастворившегося лутеохлорида. Лутеохлорид снова растворяли в разбавленной соляной кислоте, кипятили с концентрированной соляной кислотой и фильтровали. На объединенные фильтраты израсходовали при титровании 0,985 мл раствора феррицианида. Кроме того, следует указать, что нерастворенный лутеохлорид на фильтре весил 0,1084 г после последней обработки, или 81 % от теоретического количества. Остальное количество соли было обнаружено в фильтрате, и поэтому из опыта следует, что на определение тетрамина в виде соли кобальта (II) лишь незначительно влияет количество лутео-соли, которое сравнимо с содержанием тетрамина.

В дополнение к этим опытам, можно отметить, что на титрование чистых растворов лутео- или гидроксопентамин-солей при кипячении с равным объемом концентрированной соляной кислоты в течение промежутка времени, указанного выше *, не обнаруживаются ожидаемые количества феррицианида. Что касается титрования самого кобальта (II), то, вероятно, достаточно отметить, что его выполняли на установке, подобной тем, которые применяют при других оксидиметрических титрованиях, описанных в настоящей работе. Усовершенствование методики заключалось в том, что к кислому раствору кобальта (II) добавляли такое большое количество солянокислого этилендиамина, что в растворе присутствовал небольшой избыток свободного этилендиамина после добавления избытка аммиака в атмосфере азота. Преимущество этой методики заключалось в том, что скачок потенциала в конечной точке титрования становится значительно более отчетливым, кроме того, что конечная точка тоже лучше определяется (ср. стр. 247). Следующие результаты двух выше приведенных опытов могут служить иллюстрацией резко выраженной конечной точки:

Опыт 4 (тетрамин + пентамин).

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, мл	0,85	0,90	0,94	0,97	0,995
Потенциал, в	-0,40	-0,37	-0,25	-0,12	+0,21

Опыт 6 (тетрамин + гексамин).

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, мл	0,935	0,980	0,990
Потенциал, в	-0,23	-0,06	+0,18

Остается только упомянуть об определении гексаммина в виде лутеооксалата. Метод основан на обнаруженном

* Бенрат и Питцлер [21] смогли обнаружить незначительное разложение пурпуреохлорида при кипячении с 10%-ной соляной кислотой в течение 20 час., тогда как для лутеохлорида было найдено, что он вполне устойчив по отношению к кислоте при тех же условиях.

Серенсеном факте, что лутеооксалат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, эквивалентный вес которого равен 329,1, представляет собой хорошо определяемое, малорастворимое соединение, которое можно высушить при 96° без потери кристаллизационной воды. Из водного раствора смеси солей кобальта Серенсен осаждал соль оксалатом калия и удалял розеооксалат, одновременно выпадающий в осадок из раствора, промыванием осадка на фильтре 2%-ным раствором аммиака. В описываемых опытах осаждение выполняли оксалатом калия, растворенным в 1 н. водном растворе аммиака, в котором розеооксалат растворяется в виде гидроксопентаммин-соединения. Трудность метода в обоих случаях заключается в том, что лутеооксалат будет содержать некоторое количество оксалата пентаммина и что лутеооксалат частично растворим, особенно в концентрированных растворах соли. Это не позволяет выделить пентамминую соль простым переосаждением без потери значительных количеств лутео-соли. Следующие два опыта могут служить иллюстрацией этого, причем условия опытов были подобраны для определения содержания лутео-соли в анализируемых равновесных растворах.

Опыт 7. 0,000499 моля лутеохлорида, растворенного в 30 мл 0,1 н. раствора хлорида аммония, 1 н. по отношению к аммиаку, осаждали 5 мл 1 М раствора оксалата калия, добавляемого по каплям при перемешивании, после чего смесь оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали 40 мл смеси равных количеств 96%-ного спирта и 1 н. водного раствора аммиака и сушили в сушильном шкафу. Осадок весил 0,1595 г, в то время как теоретический выход лутеооксалата равен 0,1641 г. Для переосаждения осадок растворяли на стеклянном фильтре в горячей смеси, состоящей из 6 мл 1 н. соляной кислоты и 4 мл воды; для промывания потребовалось 4 мл воды. После добавления 2 мл 5 н. водного раствора аммиака соль осаждали 2,5 мл 1 М раствора оксалата калия. После стояния осадок отфильтровывали с отсасыванием и промывали сначала 3 мл 1 н. водного раствора аммиака, затем 20 мл 50%-ного спирта, 0,5 н. по отношению к аммиаку. Теперь осадок весил 0,1557 г. Следовательно, как и в первом определении, потеря осадка при переосаждении составляла 2—3% от теоретического выхода.

Опыт 8. 0,000499 моля лутеохлорида плюс 0,001 моля розонитрата растворяли в 30 мл 0,25 н. раствора хлорида аммония, 1 н. по отношению к аммиаку. Соль осаждали так, как описано выше, 5 мл 1 М раствора оксалата калия. Осадок, который был явно красноватым, промывали 40 мл 50%-ного аммиачного раствора спирта с прибавленными 2 мл 1 н. водного аммиака. После высушивания осадок весил 0,1995 г и, следова-

тельно, содержал значительное количество пентаминовой соли. После одного переосаждения (при условиях, как и в опыте 7) осадок приобрел почти чисто-желтый цвет и весил 0,1598 г, или только примерно на 3% меньше теоретического выхода.

Опыты 7 и 8, казалось бы, позволяют заключить, что даже в присутствии значительных количеств гидроксопентаммин- и, вероятно, также в присутствии дигидроксотетраммин-комплексов можно получить довольно хороший результат при определении содержания лутео-комплекса взвешиванием в виде лутеооксалата после одного переосаждения. На этом основании была определена концентрация лутео-комплекса в двух равновесных растворах.

Результаты проведенных анализов. В одном из опытов с равновесными растворами в качестве начального раствора было использовано 250 мл 0,04 М раствора розеонитрата, причем этот раствор был 1 н. по отношению к аммиаку, но не содержал аммонийной соли. В другом опыте применяли 250 мл аналогичного аммиачного раствора лутеонитрата. В табл. 80 приведены

Таблица 80

ВСЕ НЕОБХОДИМЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРОВ,
КОТОРЫЕ АНАЛИЗИРОВАЛИ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

№	Соль Со	$C_{\text{Со}}^0$	$C_{\text{NH}_3}^0$	г угля/100 мл	Часы	$C_{\text{Со}}(\text{титр.})$
1	Розеонитрат	0,0400	0,999	0,4 (фирмы «Мерск»)	23	0,0388
2	Лутеонитрат	0,0396	0,999	0,4 (» »)	96	0,0374

№	$C_{\text{лутео}}$	$C_{\text{пент.}}$	$C_{\text{тетр.}}$	$C_{\text{Со}}(\text{вычисл.})$	$C_{\text{NH}_3}(\text{титр.})$	H_3	$\frac{\Delta C_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3]}$
1	0,0098	0,0260	0,0029	0,0387	0,968	0,936	0,028
2	0,0097	0,0258	0,0023	0,0378	1,000	0,970	0,037

№	$[\text{NH}_4^+](\text{вычисл.})$	$[\text{NH}_4^+](\text{эксп.})$	pH	k_{h_1}	k_{h_2}	K_{h_2}	μ
1	0,0354	0,0331	10,55	0,088	0,0037	0,00032	0,173
2	0,0370	0,0341	10,55	0,091	0,0031	0,00028	0,172

все необходимые данные о составе равновесных растворов, о количестве угля Мерка, применявшегося для установления равновесия, а также сведения о продолжительности встряхивания раствора с углем до фильтрования. Как и в предыдущих опытах, равновесие устанавливалось при 30°.

Концентрацию лутео-комплекса ($C_{\text{лутео}}$) в равновесных растворах определяли в пробах по 25 мл прямым осаждением 6 мл 1 М раствора оксалата калия. Определения производили так, как описано в опытах 7 и 8, но для уменьшения концентрации соли и, таким образом, потери при переосаждении добавляли меньше 1 н. соляной кислоты (3 мл) и соответственно больше воды (7 мл) для растворения на фильтре осадка лутео-соли, содержащего пентаммин. Переосажденная соль была чисто-желтого цвета. Кроме того, надо отметить, что два параллельных определения в растворе № 1 дали практически одинаковые величины концентрации лутео-соли. Содержание пентаммина и тетраммина в равновесных растворах определяли в соответствии с приобретенным опытом — при помощи методов, разработанных в опытах 1, 4 и 6. Для анализов брали пробы по 40 мл; растворы кипятили с 40 мл 12 н. соляной кислоты при частичном упаривании. Первый осадок, состоящий из лутеохлорида и пурпуреохлорида, отфильтровывали с отсасыванием и промывали соляной кислотой концентрации (1 : 1). Таким образом был получен первый фильтрат (I). Затем осадок растворяли на стеклянном фильтре очень разбавленной соляной кислотой и кипятили еще раз с равным объемом концентрированной соляной кислоты. Вновь полученный осадок отфильтровывали с отсасыванием и промывали соляной кислотой (1 : 1) [второй фильтрат (II)]. Весь пентаммин оставался на фильтре в виде пурпуреохлорида вместе с большей частью гексаммина в виде лутеохлорида. Последний полностью отделяли промыванием 2 н. соляной кислотой, насыщенной пурпуреохлоридом. Концентрацию гидроксопентаммин-соли в растворе вычисляли из веса оставшегося осадка. Было проведено два параллельных определения в равновесном растворе № 1. Полученные концентрации пентаммина ($C_{\text{пент.}}$) были равны 0,258 и 0,263 соответственно. Фильтраты I и II объединяли и упаривали до подходящего объема в колбе для разложения. Концентрированный раствор (после добавления избытка аммиака) титровали 0,1 н. раствором феррицианида, как было описано ранее. При помощи этой операции определяли концентрацию тетраммина ($C_{\text{тетр.}}$), основываясь на несомненно правильном предположении, что концентрация триамминного комплекса совершенно ничтожна. Концентрация тетраммина, определенная двумя параллельными анализами раствора № 1, была равна 0,0028 и 0,0031, так что соответствие

было только сносным. Поэтому следовало бы сделать дополнительные анализы, особенно в случае равновесного раствора № 2, когда концентрации всех комплексов получены при единичном определении. Но эти опыты не ставили.

Общую концентрацию кобальта в равновесных растворах определяли не оптическим методом или электролизом, как в прежних опытах, а титрованием раствором феррицианида после упаривания и разложения соответствующего количества раствора в колбе Кьельдаля возможно меньшим количеством концентрированной серной кислоты (причем обычно было достаточно 3 мл). Затем раствор соли кобальта (II) титровали, как описано ранее, после нейтрализации большей части серной кислоты еще в колбе Кьельдаля.

Из табл. 80 видно, что общие концентрации кобальта C_{Co} (титр.), установленные этим путем, хорошо согласуются с концентрациями $[C_{\text{Co}}(\text{вычисл.})]$, вычисленными путем суммирования концентраций отдельных комплексов. Концентрация аммиака C_{NH_3} (титр.) включает концентрацию гидроксопентамин- и дицидросотетраммин-комплексов, поскольку эти соединения титруются вместе с аммиаком. Расчет концентрации свободного аммиака

$$[\text{NH}_3] = C_{(\text{NH}_3)} (\text{титр.}) - C_{\text{пент.}} - 2C_{\text{тетр.}}$$

и относительной потери аммиака $\frac{\Delta C_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3]}$ (ср. табл. 78в) не нуждается в объяснении. Концентрацию аммонийной соли двух равновесных растворов определяли измерением потенциала стеклянного электрода по сравнению со стандартным раствором, который был 0,1 и 1 н. по отношению к нитрату аммония и аммиаку соответственно. Было найдено, что разность потенциалов $E - E_{\text{ст.}}$ равна 0,0273 в для раствора № 1 и 0,0270 в для раствора № 2. На основании известных концентраций аммиака в равновесных растворах можно вычислить концентрацию иона аммония $[\text{NH}_4^+]$ (эксп.), используя выражение

$$E - E_{\text{ст.}} = 0,0601 \lg \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{ст.}} [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]_{\text{ст.}} [\text{NH}_4^+]_{\text{эксп.}}},$$

если пренебречь диффузионным потенциалом и различием ионных сил стандартного и равновесного растворов. Кроме того, предполагали, что в изучаемых щелочных растворах стеклянный электрод функционирует все еще обратимо. В таблице сравниваются найденные концентрации ионов аммония с вычисленными по уравнению

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{вычисл.}} = C_{\text{пент.}} + 2C_{\text{тетр.}} + 3[C_{\text{Co}}^0 - C_{\text{Co}} (\text{титр.})].$$

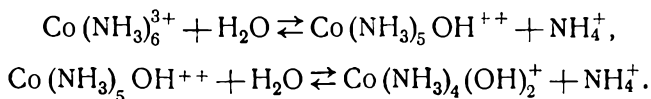
Вычисленные концентрации ионов аммония, подобно соответствующим концентрациям в табл. 78в, вообще выше, чем концентрации ионов аммония, установленные при помощи стеклянного электрода. Расхождение может, конечно, обуславливаться систематической экспериментальной ошибкой при определении концентрации иона аммония. Но оно может быть также вызвано тем, что часть имеющейся аммонийной соли адсорбируется углем, или, скорее, тем, что предположение, на котором основаны расчеты, а именно, что уголь связывает весь осаждающийся кобальт в виде гидроокиси кобальта, оказывается необязательно правильным. рН изучаемых равновесных растворов непосредственно не определяли, а вычисляли на основании найденных концентраций аммиака и аммонийной соли. При этом было принято, что показатель константы кислотной диссоциации $pK_{\text{NH}_4^+}$ иона аммония при 30° и рассматриваемых ионных силах (0,172 и 0,173 соответственно, см. стр. 287) равен 9,10. При расчетном значении рН 10,55 не только аквопентаммин-, но также и диаквотетраммин-ионы полностью превращаются в гидроксо-комплекс. Поэтому можно было вычислить константы гидролиза прямо из уравнений

$$k_{h_1} = \frac{C_{\text{пент.}} [\text{NH}_4^+]_{\text{экс.}}}{C_{\text{лутео}}}, \quad k_{h_2} = \frac{C_{\text{тетр.}} [\text{NH}_4^+]_{\text{экс.}}}{C_{\text{пент.}}} \quad (9)$$

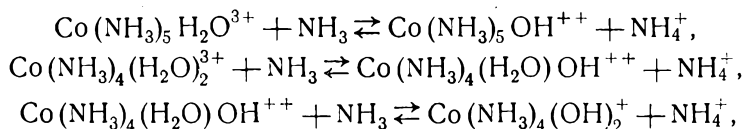
и $K_{h_2} = k_{h_1} \cdot k_{h_2}$. Можно видеть, что вторая константа гидролиза k_{h_2} лутео-иона почти в 30 раз меньше первой константы гидролиза k_{h_1} . Значения k_{h_1} , вычисленные здесь, несколько меньше прежних величин, но этого следовало ожидать, поскольку эти значения были определены при одинаковой ионной силе без учета концентрации дигидроксотетраммин-иона в растворах (см. табл. 78в).

3. Вычисление пятой и шестой ступенчатых констант устойчивости, соответствующих переходу диаквотетраммин-иона в лутео-ион

Ранее было указано на ряд определений констант гидролиза лутео-иона, отвечающих реакциям



Если объединить эти измерения с определениями соответствующих кислотно-основных равновесий



то, очевидно, можно вычислить ступенчатые константы устойчивости, отвечающие присоединению пятой и шестой молекул аммиака. В дальнейшем будут рассмотрены некоторые определения кислотной силы розео-иона при различных ионных силах.

а. Некоторые определения кислотно-основной константы системы розео-ион — аммиак

Кислотно-основную константу системы розео-ион — аммиак определяли при помощи измерений со стеклянным электродом в растворах нитрата аммония или хлорида аммония, к которым были добавлены соответствующие количества аммиака и розео-нитрата. Применявшийся розеонитрат готовили за месяц до начала опытов; он не содержал лутео-соли. Препарат анализировали по Йергенсену (см. стр. 268), и хранили так (в холодильнике в сосуде, плотно закрытом резиновой пробкой), чтобы предотвратить значительное превращение соли в нитрат нитратопентаминкобальта *. В табл. 81 приведены результаты

Таблица 81

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КОНСТАНТА СИСТЕМЫ РОЗЕО-ИОН — АММИАК
В 2 н. РАСТВОРЕ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ 30°

$$C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^0 = 2,00, \text{ } p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}} = 2,002$$

№	$C_{\text{розео}}^0$	$C_{\text{NH}_3}^0$	$[\text{NH}_3]'$	$1 - \alpha_5$	α_5	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{NH}_3]$	$k_5, \text{ A}$	μ
1	0,01000	0,00249	0,000745	0,175	0,825	2,002	0,000746	568	2,06
2	0,01000	0,00496	0,001664	0,330	0,670	2,003	0,001666	592	2,05
3	0,01000	0,00993	0,00437	0,557	0,443	2,006	0,00438	575	2,05
4	0,01000	0,01489	0,00802	0,688	0,312	2,007	0,00805	550	2,05
5	0,01989	0,00993	0,00224	0,387	0,613	2,008	0,00225	563	2,10
6	0,01989	0,01975	0,00692	0,645	0,355	2,013	0,00696	526	2,09
							Среднее	562	2,07

* Согласно Йергенсену [22] розеонитрат очень медленно превращается в нитрат нитратопентаминкобальта с потерей воды даже при комнатной температуре (см. также [23]).

некоторых измерений с этой солью в 2 н. водном растворе аммиака при 30°, α_5 в таблице означает долю общего количества кобальта, который еще присутствует в виде розео-иона, после добавления аммиака и

$$1 - \alpha_5 = \frac{C_{\text{NH}_3}^0 - [\text{NH}_3]}{C_{\text{розео}}^0}$$

аналогично означает долю количества кобальта, превратившегося в гидроксопентаммин-комплекс. Концентрацию свободного аммиака определяли обычным способом — измерением со стеклянным электродом потенциала по сравнению со стандартным раствором аммиака с такой же начальной концентрацией аммонийной соли, как и в исследуемом растворе. Однако определенная таким образом кажущаяся концентрация аммиака $[\text{NH}_3]'$ не совсем правильна, поскольку не учитывалось небольшое увеличение концентрации ионов аммония, происходившее при превращении розеонитрата в гидроксопентаммин-комплекс. Истинная концентрация аммиака $[\text{NH}_3]$ на самом деле выражается уравнением

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]' \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\text{NH}_4^+}^0}, \quad (10)$$

где $[\text{NH}_4^+]$ означает концентрацию ионов аммония в равновесном растворе. Кислотно-основная константа ($k_{5,A}$) системы розео-ион—аммиак, выраженная через концентрации аммиака и иона аммония и через величину α_5 , определяется уравнением

$$k_{5,A} = \frac{(1 - \alpha_5) [\text{NH}_4^+]}{\alpha_5 [\text{NH}_3]}. \quad (11)$$

Не имеет большого значения, какую концентрацию аммиака, $[\text{NH}_3]'$ или $[\text{NH}_3]$, использовали для вычисления значений α . Следовательно, практически можно пользоваться кажущейся концентрацией аммиака в уравнении константы равновесия системы розео-ион—аммиак, особенно в случае, когда общая концентрация аммонийной соли относительно мала. Сделав это, получим следующее уравнение:

$$k_{5,A} = \frac{(1 - \alpha_5) C_{\text{NH}_4^+}^0}{\alpha_5 [\text{NH}_3]'} \quad (12)$$

Значения $k_{5,A}$, вычисленные по уравнению (12), приведены в девятой колонке табл. 81 и в двух следующих таблицах. В по-

следней колонке приведены значения ионной силы, рассчитанные по уравнению

$$\mu = C_{\text{NH}_4^+}^0 + 4(1 - \alpha_5)C_{\text{розео}}^0 + 6\alpha_5C_{\text{розео}}^0.$$

Растворы розео-соли в 2 н. нитрате аммония с малой концентрацией аммиака были довольно устойчивы, в то время как соответствующие растворы с более низкой концентрацией аммонийной соли подвергались значительным и относительно быстрым изменениям. Этот факт отчетливо виден из табл. 82 и 83,

Таблица 82

НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КОНСТАНТЫ
СИСТЕМЫ РОЗЕО-ИОН — АММИАК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ
АММОНИЙНОЙ СОЛИ

$$C_{\text{розео}}^0 = 0,00870, \quad C_{\text{NH}_3}^0 = 0,00502, \quad p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}} = 2,299$$

№	$C_{\text{NH}_4^+}^0$	$\Delta E_{\text{ст.}}$			$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	α_5	$k_{5, \text{A}}$	μ
		1 час	3 часа	28 час.					
1	0,25 (хлорид)	0,0722	0,0717	0,0666	3,500	0,000316	0,460	930	0,29
2	0,25 (нитрат)	0,0717	0,0712	0,0683	3,492	0,000322	0,460	912	0,29
3	0,50 (хлорид)	0,0535	0,0532	0,0493	3,190	0,000646	0,498	781	0,54
4	0,50 (нитрат)	0,0530	0,0528	0,0510	3,181	0,000659	0,499	763	0,54
5	1,00 (хлорид)	—	0,0374	0,0338	2,921	0,001200	0,561	653	1,04
6	1,00 (нитрат)	—	0,0368	0,0361	2,911	0,001228	0,564	630	1,04

Таблица 83

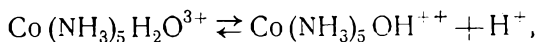
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КОНСТАНТЫ
СИСТЕМЫ РОЗЕО-ИОН — АММИАК ПРИ 30°

$$C_{\text{розео}}^0 = 0,00874, \quad C_{\text{NH}_3}^0 = 0,00500, \quad p[\text{NH}_3]_{\text{ст.}} = 2,301$$

№	$C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^0$	$\Delta E_{\text{ст.}}$			$p[\text{NH}_3]'$	$[\text{NH}_3]'$	α_5	$k_{5, \text{A}}$	μ
		2 часа	20 час.	15 суток					
1	0,100	0,0979	0,0945	Осадок	3,930	0,000117	0,442	1080	0,14
2	0,200	0,0776	0,0745	»	3,592	0,000256	0,458	926	0,24
3	0,500	0,0532	0,0512	0,0393	3,187	0,000650	0,502	763	0,54
4	1,00	0,0374	0,0363	0,0316	2,923	0,001194	0,564	648	1,04
5	2,00	0,0249	0,0245	0,0214	2,716	0,00192	0,648	566	2,05

где $\Delta E_{\text{ст.}}$ представляет собой потенциал по сравнению со стандартным аммиачным раствором, измеряемый через определенные промежутки времени после приготовления. Потенциал смещается в сторону, отвечающую освобождению связанного аммиака, и, наконец, образуются основные осадки в растворах с наименьшими концентрациями аммонийной соли. Поэтому, несомненно, что здесь происходит самопроизвольное разложение гидроксопентаммин-иона при обычных условиях, вероятно через гидроксоакво- и дигидроксотетрааммин-ионы (ср. стр. 269). Кроме того, вследствие медленного гидролиза следует принять во внимание образование ацидопентаммин-комплексов. В этой связи надо отметить, что изменение $\Delta E_{\text{ст.}}$ в растворах хлорида аммония больше, чем в растворах нитрата аммония той же концентрации, особенно при высоких концентрациях рассматриваемой соли. Однако $\Delta E_{\text{ст.}}$ по первому отсчету имеет одинаковое значение для растворов с равной высокой концентрацией хлорида аммония и нитрата аммония. Поэтому можно предположить, не входя в дальнейшие подробности, что значения $k_{5, \text{A}}$, вычисленные из первых измерений по формуле (12), связаны лишь с равновесием между розео- и гидроксопентаммин-ионами. В ранее упомянутых опытах с углем можно было пренебречь наличием ацидо-комплексов, даже при установившемся равновесии, по следующим причинам: 1) равновесие между розео- и ацидопентаммин-комплексами довольно сильно смещается в сторону розео-иона (см. примечание на стр. 262); 2) равновесные растворы очень бедны розео-комплексом при концентрациях аммиака порядка 1 н.

Константу кислотной диссоциации розео-иона, отвечающую реакции



можно рассчитать из вычисленных значений кислотно-основной константы системы розео-ион—аммиак умножением на константу кислотной диссоциации иона аммония. Обозначив константу кислотной диссоциации розео-иона через $k_{5, \text{s}}$, получим следующее уравнение:

$$pk_{5, \text{s}} = pk_{\text{NH}_4} - \lg k_{5, \text{A}}. \quad (13)$$

В табл. 84 приведен ряд средних значений $k_{5, \text{A}}$, вычисленных на основании данных табл. 81—83. Эти средние значения даны для ионных сил, отвечающих 2; 1; 0,5 и 0,25 н. растворам хлорида или нитрата аммония, а также для ионной силы 0,17, соответствующей измерениям, представленным в табл. 80. Кроме того,

Таблица 84

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ РОЗЕО-ИОНА И ШЕСТОЙ СТУПЕНЧАТОЙ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМЫ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (III) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРОВ

$C_{\text{NH}_4^+}^0$	μ	$k_{5,A}$	pK_{NH_4}	$pK_{5,s}$	k_{h_1}	k_6	$\lg k_6$
2,00	2,05	566	9,33	6,58	0,022	25 700	4,41
1,00	1,04	644	9,21	6,40	0,036	17 900	4,25
0,50	0,54	769	9,14	6,25	0,054	14 200	4,15
0,25	0,29	921	9,12	6,16	0,075	12 300	4,09
—	0,17	1040	9,10	6,08	0,090	11 600	4,06

в табл. 84 приведены показатели константы кислотной диссоциации иона аммония, вычисленные по уравнению

$$pK_{\text{NH}_4} = 9,08 + 0,125\mu. \quad (14)$$

Эта формула справедлива при 30° . В случае малой ионной силы она хорошо согласуется с недавними измерениями Эверетта и Уинн-Джонса [24], а для крепких растворов аммонийной соли с измерениями автора (см. стр. 123). Наконец, константу кислотной диссоциации розео-иона вычисляли по формуле (13), используя значения pK_{NH_4} , полученные по уравнению (14).

Ранее Бренстед и Фолькварц [25] определили константу кислотной диссоциации розео-иона при 15 и 20° и малых ионных силах; поэтому интересно сравнить данные этих измерений с результатами, полученными в настоящей работе. На основании исследований Бренстеда и Фолькварца влияния ионной силы при 15° путем интерполяции было найдено, что $pK_{5,s}$ равен 6,28 при ионной силе 0,17 ($\sqrt{\mu} = 0,41$). Согласно Бренстеду и Фолькварцу, температурный коэффициент $\frac{\Delta pK_{5,s}}{\Delta T}$ равен 0,035, отвечая теплоте диссоциации 13,5 ккал. Используя эту величину, найдем $pK_{5,s} = 5,77$ при 30° и ионной силе 0,17, значение которой на 0,31 pK -единиц меньше, чем вычисленная здесь величина. Вероятно, это несоответствие частично обуславливается тем, что значение температурного коэффициента, полученное Бренстедом, не очень точно и, по-видимому, несколько завышено*.

* Бренстед и Фолькварц предполагали, что температурный коэффициент константы кислотной диссоциации имеет одинаковое значение для розео- и диаквотетраммин-ионов [26]. Кроме того, для вычисления температурного коэффициента константы диссоциации диаквотетраммин-иона они использо-

б. Вычисление шестой ступенчатой константы устойчивости и остаточного эффекта системы аммиачных комплексов кобальта(III)

Шестая ступенчатая константа присоединения аммиака

$$k_6 = \frac{C_{\text{лутео}}}{C_{\text{розео}} [\text{NH}_3]} \quad (15)$$

выражается отношением кислотно-основной константы системы розео-ион—аммиак к первой константе гидролиза лутео-иона. Для вычисления этой константы использовали значения $k_{5,A}$ приведенные в табл. 84, в сочетании с величинами первой константы гидролиза лутео-иона, которые, согласно данным табл. 78 и 80, можно считать правильными для данных ионных сил. Эти величины были получены интерполяцией значений k_h , в свою очередь полученных для 1 н. растворов аммиака. Наконец, в последних двух колонках табл. 84 представлены значения k_6 и $\lg k_6$, рассчитанные на основании сказанного выше. При рассмотрении вычисленных значений шестой константы устойчивости, видно, что $\lg k_6$ растет приблизительно линейно с увеличением концентрации соли. Практически формула для интерполирования $\lg k_6$ имеет следующий вид:

$$\lg k_6 = 4,06 + 0,18 C_{\text{NH}_4^+} \quad (16)$$

Это уравнение показывает, что влияние концентрации соли значительно больше, чем в других изученных системах амминов (см. стр. 297), и больше, чем влияние на константу кислотной диссоциации иона аммония.

Ранее на основании потенциометрических измерений (стр. 260) было установлено, что логарифм общей константы устойчивости, $\lg K_6$ равен 34,36 и 35,21 в 1 и 2 н. растворах соли, соответственно, при 30°. При условии, что изменение концентрации соли оказывает одинаковое влияние на все ступенчатые константы, изменение $\lg K_6$ (35,21—34,36 = 0,85) должно быть в шесть раз больше разности между соответствующими

вали довольно неподходящие серии опытов с нитратом хлороаквотетраммин-иона. (ср. [27]).

Отбрасывая результаты этих опытов, получим, что теплота отщепления водородного иона от диаквотетраммин-иона составляет 10,6 ккал. Эта величина значительно лучше согласуется с измерениями, проведенными в данной работе, а также с тем, что с электростатической точки зрения теплота отщепления водородного иона должна быть меньше, чем обычная теплота нейтрализации 13,6 ккал. В связи с этим можно отметить, что теплота отщепления водородного иона от гексакво- а также от гидроксопентаквохром(III)-иона на самом деле представляет собой величину порядка 8—10 ккал (см. [28]).

значениями $\lg k_6$, 4,41 и 4,25 соответственно. Видно, что это очень близко к истине.

Из величин, полученных для общей константы устойчивости и для шестой ступенчатой константы устойчивости, можно вычислить фактор рассеяния x и средний остаточный эффект $R_{1,6} = \lg x^2$ системы комплексов кобальта (III) посредством ранее полученных соотношений (стр. 31). В данном случае остаточный эффект выражается так:

$$\frac{1}{6} \lg K_6 = \lg k_6 + \lg 6 + 2,5R_{1,6}.$$

Если подставить в это выражение значения K_6 и k_6 для 1 и 2 н. растворов соли, то получим, что $R_{1,6}$ равен 0,280 и 0,272 соответственно. Следовательно, 0,28 можно считать средним значением остаточного эффекта в системе аммиачных комплексов кобальта (III) (ср. табл. 4, стр. 57).

в. Вычисление пятой ступенчатой константы устойчивости при использовании значений констант кислотной диссоциации диаквадтетраммин-иона, полученных Ламом и Деймоном

Для расчета пятой константы устойчивости системы аммиачных комплексов кобальта (III), кроме значений констант гидролиза k_{h_1} и k_{h_2} лутео-иона, необходимо знать следующие константы равновесия при тех же условиях, т. е. при 30° и ионной силе, равной 0,17:

$$k_{4,A_1} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^{++}][\text{NH}_4^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}][\text{NH}_3]},$$

$$k_{4,A_2} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2^+][\text{NH}_4^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^{++}][\text{NH}_3]}.$$

или по крайней мере соответствующие константы кислотной диссоциации.

$$k_{4,s_1} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^{++}][\text{H}^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}]},$$

$$k_{4,s_2} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^{++}]},$$

которые связаны с константами $k_{4,A}$ уравнениями

$$k_{4,s_1} = k_{4,A_1} \cdot k_{\text{NH}_4}, \quad k_{4,s_2} = k_{4,A_2} \cdot k_{\text{NH}_4}. \quad (17)$$

Автор * не определял ни одну из кислотно-основных констант. Обе константы кислотной диссоциации недавно были определены Ламом и Деймоном [29] в весьма исчерпывающем исследовании, включающем измерения со стеклянным электродом. Эти измерения применяли в качестве основы для дальнейших расчетов.

В своих опытах Лам и Деймон титровали приблизительно 1000 мл раствора, содержащего 0,004 моля хлорида диаквотетрамминкобальта, 0,1 н. раствором гидроокиси натрия при 25°, причем они учитывали, что дигидроксотетраммин-ион в рассматриваемых условиях со значительной скоростью разлагается до гидроокиси кобальта (III). В своих расчетах Лам и Деймон вносили поправку также на образование хлоро-комплекса. Они использовали условную рН-шкалу Серенсена — Кларка, но в остальном они принимали во внимание концентрации, поэтому их константы представляют собой условные концентрационные константы. Отрицательные логарифмы констант равновесия Лама и Деймона равны $pk_{4,s_i} = 5,32$ и $pk_{4,s_i} = 7,30$ при 25° и ионной силе, в среднем равной 0,021. Эти величины автор пересчитывал в истинные концентрационные константы путем вычитания 0,04 и приводил к ионной силе 0,17 прибавлением 0,38 и 0,26 соответственно и, наконец, к 30°, вычитая 0,11. На основании этого было найдено, что отрицательные логарифмы концентрационных констант при 30° и ионной силе 0,17 равны:

$$pk_{4,s_i} = 5,32 - 0,04 + 0,38 - 0,11 = 5,55,$$

$$pk_{4,s_i} = 7,30 - 0,04 + 0,26 - 0,11 = 7,41.$$

Что касается пересчета условных констант в истинные концентрационные константы, то автор предположил, что коэффициент активности водородного иона в растворах данной ионной силы представляет собой такую же величину, как и в растворах соляной кислоты, хлорида натрия и хлорида калия. Основываясь на этом, автор использовал измерения Н. Бьеррума и Унмака [30]. Для пересчета концентрационных констант от ионной силы 0,021 ($V_{\mu} = 0,145$) к ионной силе 0,17 ($V_{\mu} = 0,41$) в случае первой константы кислотной диссоциации применяли формулу Бренстеда и Фолькварца [31]

$$pk_{4,s_i} = pk_{4,s_i}^0 + 2V_{\mu} - \mu.$$

За неимением лучшего, вторую константу диссоциации вычисляли по теоретической формуле, справедливой при больших

* Главным образом из-за недостатка времени в конечной стадии настоящего исследования.

разбавлениях:

$$p k_{4,s_1} = p k_{4,s_2}^0 + V_{\mu}^-.$$

Из измерений Бренстеда и Фолькварца интерполяцией было найдено, что концентрационная константа $p k_{4,s_1}$ равна 5,49 при 15° и ионной силе 0,021. По данным измерений Лама и Деймона, вычислили, что та же концентрационная константа при 25° равна $5,32 - 0,04 = 5,28$. Если эти константы подставить в уравнение Вант-Гоффа, то получим, что теплота отщепления водородного иона от диаквотетраммин-иона составляет 8,2 ккал. О других оценках этой величины см. примечание на стр. 287. При пересчете констант кислотной диссоциации от 25 к 30° предполагали, что теплота отщепления водородного иона от диаквотетраммин-иона, а также от гидроксоаквотетраммин-иона равна 9 ккал. Это не может быть слишком неправильным. Произведение пятой и шестой ступенчатых констант, выраженное через константы кислотной диссоциации диаквотетраммин-иона, константы гидролиза лутео-иона и константу кислотной диссоциации иона аммония, можно вычислить по формуле

$$k_5 \cdot k_6 = \frac{k_{4,A_1} \cdot k_{4,A_2}}{k_{h_1} \cdot k_{h_2}} = \frac{k_{4,s_1} \cdot k_{4,s_2}}{K_{h_2} \cdot k_{\text{NH}_4}^2} \quad (18)$$

или, если взять логарифм

$$\lg k_5 + \lg k_6 = pK_{h_2} + 2p k_{\text{NH}_4} - p k_{4,s_1} - p k_{4,s_2}, \quad (19)$$

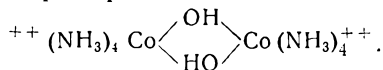
$\lg k_5$ можно вычислить по уравнению (19), подставив значения концентрационных констант: $p k_{4,s_1} = 5,55$, $p k_{4,s_2} = 7,41$, $p k_{\text{NH}_4} = 9,10$, $\lg k_6 = 4,06$, известные для 30° и ионной силы 0,17, а также величину $pK_{h_2} = 3,52$ (см. стр. 279). Таким способом полученный $\lg k_5$ равен 4,70. Можно видеть, что пятая ступенчатая константа устойчивости (как и ожидали) больше шестой, и что вычисленный остаточный эффект

$$R_{5,6} = \lg \frac{k_5}{k_6} - 0,38 = 0,26$$

имеет почти то же значение, что и средний остаточный эффект, рассчитанный для всей системы комплексов кобальта (III), $R_{1,6} = 0,28$.

При вычислении пятой ступенчатой константы устойчивости не учитывали того, что константы кислотной диссоциации диаквотетраммин-иона, определенные Бренстедом и Фолькварцем, Ламом и Деймоном, не соответствуют равновесной смеси *цис*- и *транс*-диакво-ионов, а, по-видимому, представляют собой константы кислотной диссоциации только *цис*-диакво-иона. Весьма

вероятно, что *транс*-диакво-ион является более сильной кислотой, чем соответствующее *цис*-соединение*, но в случае гидрокоакво-иона может быть справедливо противоположное**. Поскольку по чисто статистическим причинам в равновесной смеси имеется в четыре раза больше *цис*-, чем *транс*-диакво-ионов***, этот вопрос имеет небольшое значение. Можно, наконец, отметить, что при вычислении k_5 не учитывали возможности того, что равновесные растворы могут содержать димерные соединения, например



Однако, маловероятно, чтобы такого рода соединения существовали при очень малых концентрациях кобальта, при которых определяли константы гидролиза лутео-иона. Следовательно, учитывая все это, едва ли можно полагать, что совершенно правильный расчет k_5 изменит предварительный результат, что $R_{5,6}$ равен приблизительно той же величине, или, скорее (ср. примечание***), немного меньше, чем средний остаточный эффект, вычисленный для системы комплексов кобальта (III).

Если предположить, что остаточный эффект является постоянной величиной для всей системы комплексов кобальта (III), то можно рассчитать все ступенчатые константы. Используя найденные константы и остаточные эффекты, на этом основании автор вычислил следующие значения ступенчатых констант устойчивости в 2 н. растворе соли при 30°****:

$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_4$	$\lg k_5$	$\lg k_6$	$\lg K_6$
7,3	6,7	6,1	5,6	5,05	4,41	35,21

На рис. 21 графически представлено распределение отдельных ионов амминов, рассчитанное по этим константам.

* Качественно это очевидно из измерений Хорст [32], которая приготовила сульфат *транс*-диакво-комплекса и изучила ряд свойств обоих изомерных сульфатов диакво-комплекса.

** Ср. условия для случая ионов *цис*- и *транс*-диаквадиамминплатины (II) (см. табл. 7, стр. 68).

*** См. прежние расчеты, стр. 50, из которых следует: 1) что величина β -*цис*-множителя больше, чем значение β -*транс*-множителя, определяет соотношения между ступенчатыми константами и что 2) остаточный эффект $R_{5,6}$ всегда должен быть меньше, чем средний остаточный эффект системы комплексов, если β -*цис*-множитель и β -*транс*-множитель имеют различные значения. В связи с этим интересно, что поправка на то, что *транс*-акво-ионы в целом представляют собой более сильные кислоты, чем *цис*-акво-ионы, будет уменьшать вычисляемое значение $R_{5,6}$.

**** Подобный ряд констант, только слегка отличающихся от указанных выше, был ранее приведен в работе [33].

ЛИТЕРАТУРА

1. Jørgensen S. M., Z. anorg. Chem., **17**, 455 (1898); Lamb, Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2025 (1920).
2. Benrath, Z. anorg. Chem., **177**, 291 (1929).
3. Schwarz R., Krönig W., Ber. deutsch. chem. Ges., **56**, 208 (1923).
4. Schwarz R., Tede, Ber. deutsch. chem. Ges., **60**, 63 (1927).
5. Schilow, Nekrassow, Z. physik. Chem., **118**, 84 (1925).
6. Sørensen. Studier over koboltidoxolater, Copenhagen (1899). Doctoral Thesis.
7. Tomiček, Freiburger, J. Am. Chem. Soc., **57**, 801 (1935).
8. Jørgensen S. M., J. prakt. Chem., [2], **23**, 229 (1881).
9. Klobb T., Bull. soc. chim., [2], **48**, 240 (1887); *ibid.*, [3], **25**, 1022 (1901).
10. Jacobsen L., Kgl. Danske Vid. Selsk. Forh., № 6 (1899).
11. Benrath, Pitzler, Z. anorg. Chem., **194**, 363 (1930).
12. Lamb, Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2024 (1920).
13. Lamb, Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2045 (1920).
14. Lamb, Marden, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1873 (1911).
15. Lamb, Simmons, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2188 (1921).
16. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. chemie, II, 116 (1910).
17. Kiss, Czeglédy, Z. anorg. Chem., **235**, 407 (1938).
18. Jørgensen S. M., Z. anorg. Chem., **17**, 460 (1898).
19. Jørgensen, Z. anorg. Chem., **2**, 282 (1892).
20. Benrath, Z. anorg. Chem., **177**, 297 (1928).
21. Benrath, Pitzler, Z. anorg. Chem., **194**, 366 (1930).
22. Jørgensen, J. prakt. Chem., [2], **31**, 51 (1885).
23. Lamb, Marden, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1907 (1911).
24. Everett, Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc. London, **A 169**, 190 (1938).
25. Brønsted J. N., Volqvartz, Z. physik. Chem., **134**, 129 (1928).
26. Brønsted J. N., Volqvartz, Z. physik. Chem., **134**, 132 (1928).
27. Brønsted J. N., Volqvartz, Z. physik. Chem., **134**, 119; 121 (1928).
28. Bjerrum N., Doctoral Thesis.
29. Lamb, Damon, J. Am. Chem. Soc., **59**, 383 (1937).
30. Bjerrum N., Unmack, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-phys. Medd., 9, № 1, 73, 82 (1929).
31. Brønsted, Voqvartz, Z. physik. Chem., **134**, 132 (1928).
32. Horst M. G., M-lle, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **54**, 257 (1935).
33. The proceedings of the 19th «Skandinaviske Naturforskermøde», p. 342 (1936).

Г. КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

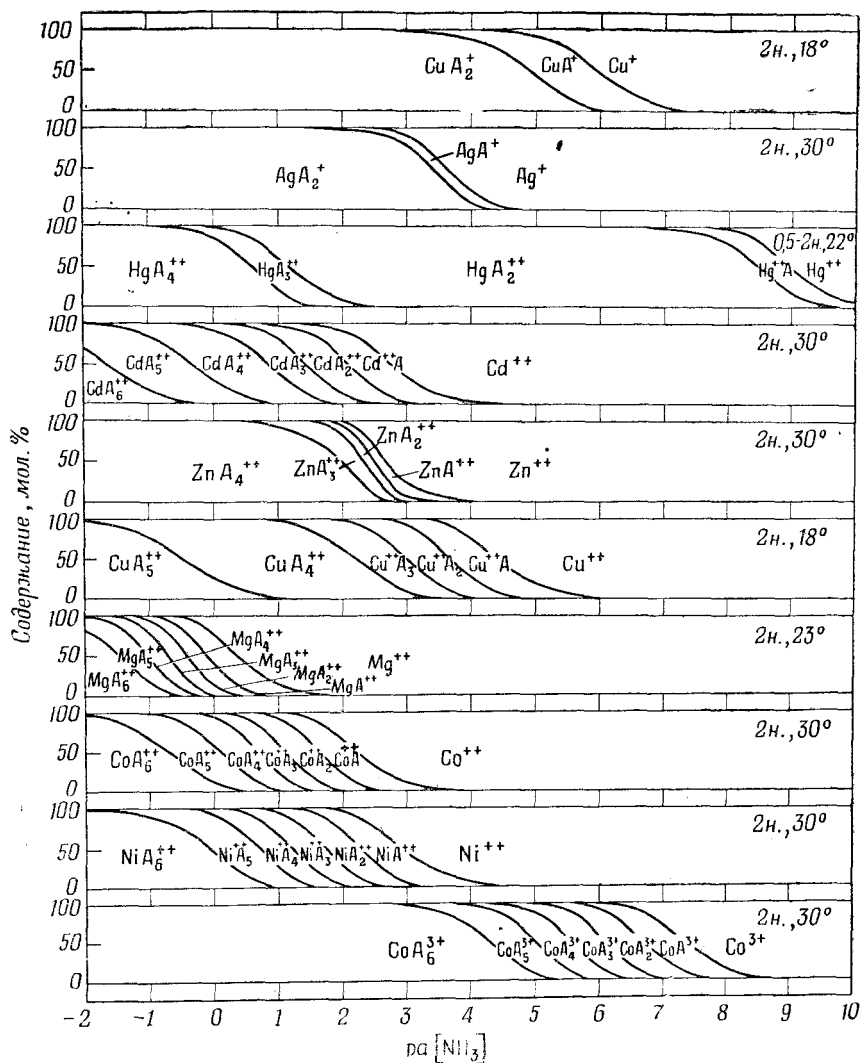
Настоящая работа посвящена изучению образования амминов металлов в растворах солей металлов, содержащих аммиак или этилендиамин. Образование амминов изучали главным образом при помощи стеклянного электрода. Общее представление об объеме и характере исследования можно получить, изучив рис. 21 и 22. На рис. 21 показаны области существования отдельных аммин-ионов металлов в исследованных системах аммиачных комплексов. На оси ординат отложены концентрации различных амминовых комплексов в молярных процентах, на оси абсцисс — $p\alpha[\text{NH}_3]$ -функция, которая при концентрации аммиака менее 1 н. равна отрицательному логарифму молярной концентрации свободного аммиака*. Кроме кривых распределения систем комплексов меди, все кривые рассчитаны на основании констант устойчивости, определенных в данной работе (большей частью для 2 н. раствора нитрата аммония при 30° — см. рис. 21).

На рис. 22 представлены области существования этилендиамминовых ионов металлов в исследованных системах этилендиамминовых комплексов. На этом рисунке даны кривые состав (мол. %) — $p[\text{en}]$, или отрицательный логарифм концентрации свободного этилендиамина. Кривые определяли на основании констант устойчивости, вычисленных для 1 н. раствора хлорида калия при 30°. Все аммины в изученных системах аммиачных и этилендиамминовых комплексов содержат только один атом металла в комплексе, так что области их существования не зависят от концентрации металла, а зависят исключительно от концентрации свободного амина. Это положение важно для понимания диаграмм.

* Точное выражение для $p\alpha[\text{NH}_3]$ (справедливое также для высокой концентрации аммиака) в действительности таково:

$$p\alpha[\text{NH}_3] = -\lg \frac{f'_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3]}{a'_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где f'_{NH_3} — коэффициент активности аммиака и $a'_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды (см., кроме того, стр. 145).



Р и с. 21. Области существования отдельных аммин-ионов металлов для ряда систем.

Ордината — концентрации различных комплексов в молярных процентах; абсцисса — показатели активности $pH [NH_3]$. Концентрация соли (нитрата аммония) и температура, при которой рассчитывали кривые распределения, даны в верхнем правом углу.

Ступенчатые концентрационные константы определяли по уравнению*:

$$k_n = \frac{[MeA_n]}{[MeA_{n-1}][A]},$$

где ($A = NH_3$ или en). Эти константы во всех случаях вычисляли для растворов с малыми концентрациями комплексных

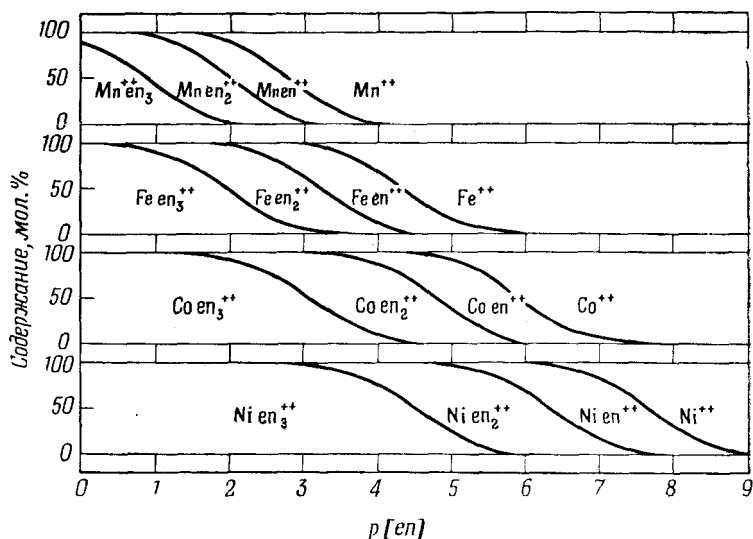
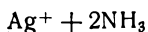


Рис. 22. Области существования этилендиаминовых ионов металлов в системах комплексов двухзарядных металлов группы железа в 1 н. растворе хлорида калия при 30°.

Ордината — концентрации комплексов в молярных процентах; абсцисса — $p[en]$, или отрицательный логарифм концентрации свободного этилендиамина.

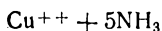
ионов и высокими концентрациями нейтральной соли. Влияние концентрации соли и температуры исследовали специально для ряда систем аммиачных комплексов металлов в растворах нитрата аммония. Для температурного интервала от комнатной температуры ($\sim 22^\circ$) до 30° и для концентраций нитрата (или хлорида) аммония вплоть до 2 или (самое большое) 5 н. оказались пригодными следующие формулы:

* Относительно точного выражения k_n при высоких концентрациях аммиака см. стр. 145.



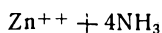
$$\lg k_n = \lg k_n^0 - 0,010C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,017(30^\circ - t^\circ) \quad (1)$$

$\lg k_1^0$	$\lg k_2^0$
3,23	3,83



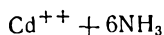
$$\lg k_n = \lg k_n^0 + 0,080C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,013(30^\circ - t^\circ) \quad (2)$$

$\lg k_1^0$	$\lg k_2^0$	$\lg k_3^0$	$\lg k_4^0$
3,99	3,34	2,73	1,97



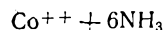
$$\lg k_n = \lg k_n^0 + 0,095C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,008(30^\circ - t^\circ) \quad (3)$$

$\lg k_1^0$	$\lg k_2^0$	$\lg k_3^0$	$\lg k_4^0$
2,18	2,25	2,31	1,96



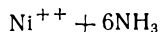
$$\lg k_n = \lg k_n^0 + 0,070C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,008(30^\circ - t^\circ) \quad (4)$$

$\lg k_1^0$	$\lg k_2^0$	$\lg k_3^0$	$\lg k_4^0$
2,51	1,96	1,30	0,79



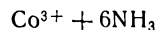
$$\lg k_n = \lg k_n^0 + 0,062C_{\text{NH}_4^+} + 0,005(30^\circ - t^\circ) \quad (5)$$

$\lg k_1^0$	$\lg k_2^0$	$\lg k_3^0$	$\lg k_4^0$	$\lg k_5^0$	$\lg k_6^0$
1,99	1,51	0,93	0,64	0,06	-0,74



$$\lg k_n = \lg k_n^0 + 0,061C_{\text{NH}_4^+} + 0,0075(30^\circ - t^\circ) \quad (6)$$

$\lg k_1^0$	$\lg k_2^0$	$\lg k_3^0$	$\lg k_4^0$	$\lg k_5^0$	$\lg k_6^0$
2,67	2,12	1,61	1,07	0,63	-0,09



$$\lg k_6(30^\circ) = 4,06 + 0,18C_{\text{NH}_4^+} \quad (7)$$

Влияние концентрации соли представляет собой почти линейную зависимость, но несколько отличается для различных систем аминов, как видно из формул (1)–(7). Часть солевого эффекта обуславливается изменениями коэффициента активности аммиака и активности воды. Эта часть входит в логарифм

ступенчатой константы в виде члена $0,03 C_{NH_4}$ (см. стр. 130). Остальная часть солевого эффекта указывает на то, что коэффициент активности аммин-ионов металлов вообще изменяется с концентрацией соли тем больше, чем богаче они аммиаком (причем система комплексов серебра является единственным исключением). Что касается влияния температуры, то можно сослаться на теплоты образования аминов, приведенные в табл. 10 (стр. 81) и на температурные коэффициенты, включенные в приведенные выше формулы.

Рис. 21 и 22 вместе с указанными выше формулами представляют собой удовлетворительный обзор некоторых наиболее важных экспериментальных результатов настоящего исследования. Ниже даны дополнительные подробности.

1. Константа кислотной диссоциации (k_{NH_4}) иона аммония в 0,5; 2 и 5 н. растворах нитрата аммония, а также в 1 н. растворе хлорида аммония, была определена со стеклянным электродом при 22 и 30° (в последнем растворе также с водородным электродом, см. табл. 15, стр. 123). Следующая формула выражает влияние концентрации аммонийной соли при 30° вплоть до 2 н.:

$$p k_{NH_4} = 9,08 + 0,125 C_{NH_4^+} \quad (\text{см. стр. 287}).$$

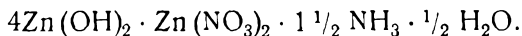
2. Кривые образования ионов тетраамминмеди (II), диамин-серебра, тетраамминцинка, тетраамминкадмия, гексамминкобальта (II) и гексамминникеля были определены со стеклянным электродом. Измерения производили в аммиачных растворах соли металла в 0,5; 2 и 5 н. растворах нитрата аммония при комнатной температуре и 30°. На основании этих измерений были вычислены ступенчатые константы устойчивости. Их изменение в зависимости от температуры и концентрации аммонийной соли выражается приведенными выше формулами (1) — (6).

3. Было установлено, что при высоких концентрациях аммиака ион тетраамминкадмия, подобно иону тетраамминмеди (II), может еще связывать добавочный аммиак. Было найдено, что в 2 н. растворе нитрата аммония при комнатной температуре (22,5°), порядок величины $\lg k_5$ и $\lg k_6$ составляет $-0,3$ и $-1,7$ соответственно. Однако ионы диаминсеребра и тетраамминцинка, подобно ионам гексамминкобальта (II) и гексамминникеля, не в состоянии связывать дополнительный аммиак, по крайней мере в пределах областей, доступных для измерения, т. е. при концентрациях аммиака приблизительно до 10 н.

4. В случае аммиачных растворов никеля были измерены спектры поглощения в видимой области. Растворы, содержащие различные соединения никеля от иона аквоникеля до иона гексамминникеля были изучены при помощи спектрофотометра

Кёнига — Мартенса. На основе этих измерений и констант устойчивости, выраженных формулой (6) на стр. 297, был проведен расчет спектров поглощения отдельных ионов аминов никеля, от моноаммина до иона гексамминникеля.

5. При изучении аммиачных растворов цинка было обнаружено, что в 0,02 *M* растворах нитрата цинка, 0,5 н. по отношению к нитрату аммония, в интервале, отвечающем присоединению от 1 до 3 молекул аммиака на один ион цинка, медленно образовывался умеренно растворимый кристаллический осадок нитрата цинка с 4 молями гидроокиси цинка на каждый моль нитрата цинка. Анализ дал следующую формулу:



6. Образование аминов в аммиачных растворах солей магния, кальция, бария, лития и калия было исследовано со стеклянным электродом. Особое внимание было уделено специально вопросу высоких концентраций аммиака (высокому значению рН, необходимой дифференциации между активностью и концентрацией аммиака, и, наконец, солевому эффекту). Было найдено, что в концентрированных водных растворах аммиака ион магния связывает до 6, ион кальция 4—6, ион лития 2—3 молекулы аммиака, в то время как в растворах солей бария и особенно калия, образование аминов совершенно незначительно. Измерения проводили в 2 н. растворе нитрата аммония приблизительно при 23°. Значения ступенчатых констант, приведенные ниже, являются только ориентировочными, за исключением первой константы системы комплексов магния.

Система	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_4$	$\lg k_5$	$\lg k_6$
$\text{Mg}^{++} + 6\text{NH}_3 \dots$	0,23	—0,15	—0,42	—0,7	—0,95	—1,3
$\text{Ca}^{++} + 6\text{NH}_3 \dots$	—0,2	—0,6	—0,8	—1,1	—1,3	—1,7
$\text{Li}^+ + 3\text{NH}_3 \dots$	—0,3	—0,8	—1,3			

7. Была определена растворимость β-нафталинсульфоната магния в 2 н. растворах нитрата аммония при различных концентрациях аммиака. Эти измерения качественно подтвердили, что значительное образование аминов происходит в аммиачных растворах магния при высоких концентрациях аммиака и что образование аминов продолжается и далее после образования моноамминового комплекса, на который указывал Фредхольм.

8. Образование амминов в аммиачных растворах нитрата ртути (II) было изучено при помощи стеклянного электрода. Было показано, что в этих растворах образуются только амины, а гидроксо- и амидо-комплексы образуются в незначительном количестве. Обнаружено, что диаминовый комплекс ртути (II) устойчив в широком интервале концентраций аммиака от 10^{-8} до 10^{-2} , но при более высоких концентрациях аммиака этот комплекс довольно быстро превращается в тетрааммин. Это можно видеть из рис. 21 и также из значений ступенчатых констант, полученных для растворов нитрата аммония приблизительно при 22° .

$$\begin{array}{cccc} \lg k_1 & \lg k_2 & \lg k_3 & \lg k_4 \\ \sim 8,8 & \sim 8,7 & 1,00 & 0,78 \end{array}$$

9. Первая константа кислотной диссоциации иона аквортути (II) была определена при использовании стеклянного электрода. Она представляет собой величину порядка: $pK_1 = 2,8$ при 22° .

10. Некоторые измерения со стеклянным электродом аммиачных растворов соли таллия (I) показали, что в растворах такого рода происходит лишь очень незначительное образование аминов. Это соответствует данным Жоба.

11. Вследствие образования ионов оксобериллия в аммиачных растворах солей бериллия в 2 н. растворе нитрата аммония амины не образуются. Однако следует учитывать существование, кроме димерного иона оксобериллия Be_2O^{++} , других ионов оксо- или гидроксобериллия в более кислой области — особенно иона дибериллия $\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$ с гидроксильным мостиком.

12. Комплексообразование в этилендиаминовых растворах солей марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля исследовали при помощи водородного и стеклянного электродов. Во всех случаях можно было получить кривые образования для всех рассматриваемых ионов, от акво-ионов до триэтилендиамин-ионов металла (см. рис. 22). Следующие величины были получены для ступенчатых констант устойчивости и для общей константы устойчивости системы комплексов $K_3 = k_1 k_2 k_3$ в 1 н. растворе хлорида калия при 30° :

Система	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg K_3$
$\text{Mn}^{++} + 3\text{en} \dots \dots \dots$	2,73	2,06	0,88	5,66
$\text{Fe}^{++} + 3\text{en} \dots \dots \dots$	4,28	3,25	1,99	9,52
$\text{Co}^{++} + 3\text{en} \dots \dots \dots$	5,89	4,83	3,10	13,82
$\text{Ni}^{++} + 3\text{en} \dots \dots \dots$	7,66	6,40	4,55	18,61

13. Окислительно-восстановительные потенциалы были определены для систем, состоящих из инертных ионов триэтилендиаминкобальта (III) и равновесной смеси этилендиаминовых комплексов кобальта (II). Потенциалы, которые измеряли с помощью гладких платиновых электродов, хорошо воспроизводились и легко измерялись. Было найдено, что нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы триэтилендиамин-ионов относительно нормального водородного электрода, равен $-0,259$ в для 1 н. раствора хлорида калия при 30° .

14. Было вычислено, что общая константа устойчивости, $\lg K_3$, системы этилендиаминовых комплексов кобальта (III) равна 48,69 при 30° и ионной силе, равной 1. Расчет был сделан с использованием значений окислительно-восстановительного потенциала для ионов триэтилендиаминкобальта (III) (приведенного выше) и соответствующего окислительно-восстановительного потенциала для ионов гексаквокобальта в сочетании с известной константой устойчивости K_3 системы комплексов кобальта (II).

15. Было показано, что окислительно-восстановительный потенциал системы, состоящей из ионов гексамминкобальта (III) (лутео-ионов) и равновесной смеси ионов аммиачных комплексов кобальта (II), хорошо воспроизводится, если только концентрация аммонийной соли настолько велика (~ 1 н.), что лутео-ион представляет собой термодинамически устойчивый комплекс кобальта (III). Было найдено, что нормальный окислительно-восстановительный потенциал относительно нормального водородного электрода системы гексамминов составляет $+0,057$ в при 30° и ионной силе, равной 1, и $+0,035$ в при 30° и ионной силе, равной 2.

16. Общая константа устойчивости системы аммиачных комплексов кобальта (III) была вычислена с использованием полученных окислительно-восстановительных потенциалов. Было найдено, что $\lg K_6$ равен 34,36 при 30° и ионной силе, равной 1, и 35,21 при 30° и ионной силе, равной 2.

17. Согласно Шварцу и Крёнигу, активированный уголь является эффективным катализатором для установления равновесия между инертными амминами кобальта. На этом основании разработан практический способ приготовления лутео-солей путем окисления аммиачных растворов соответствующих солей кобальта (II) воздухом в присутствии активированного угля при условиях (высокая концентрация аммонийной соли), когда лутео-соль представляет собой устойчивый комплекс кобальта (III).

18. В опытах с равновесными растворами с активированным углем в качестве катализатора константы гидролиза лутео-иона

$$k_{h_1} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}][\text{NH}_4^+]}, \quad k_{h_2} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2^+][\text{NH}_4^+]}$$

были определены при помощи оптического и химического анализов аммиачных растворов аммонийных солей. Первая константа гидролиза была определена при 30° и различных ионных силах. В качестве примера можно отметить, что в средах, состоящих в основном из аммонийной соли, k_{h_1} равна 0,036 и 0,022 при ионных силах 1 и 2 соответственно. Было получено, что при 30° и ионной силе 0,17 k_{h_1} и k_{h_2} составляют 0,090 и 0,0034 соответственно.

19. Кислотно-основная константа системы розео-ион—аммиак

$$k_{5,A} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}][\text{NH}_4^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}][\text{NH}_3]}$$

в растворах аммонийной соли с различными значениями ионной силы была определена при помощи стеклянного электрода при 30°. Ниже указаны следующие значения:

$k_{5,A}$	1040	921	769	644	566
μ	0,17	0,29	0,54	1,04	2,05

20. На основании известных величин k_{h_1} и $k_{5,A}$ были вычислены следующие значения шестой ступенчатой константы устойчивости для системы аммиачных комплексов кобальта (III):

$\lg k_6$	4,06	4,09	4,15	4,25	4,41
μ	0,17	0,29	0,54	1,04	2,05
$C^0_{\text{NH}_4^+}$	—	0,25	0,50	1,00	2,00

Из этих данных найдена формула (7) на стр. 297.

21. Зная k_{h_2} и константы кислотной диссоциации диаквотетрааммин-иона, найденные Ламом и Деймоном, можно вычислить пятую ступенчатую константу устойчивости. Таким образом, можно определить k_5 , k_6 и K_6 . Принимая во внимание эти константы, можно приписать следующие значения ступенчатым константам устойчивости системы аммиачных комплексов кобальта (III) при 30° и ионной силе, равной 2:

	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_4$	$\lg k_5$	$\lg k_6$	$\lg K_6$
$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	7,3	6,7	6,1	5,6	5,05	4,41	35,21

Области существования отдельных аммин-ионов кобальта (III), рассчитанные из этих величин, графически представлены на рис. 21.

Среди наиболее важных положений, содержащихся в теоретической части этой работы, в настоящем обобщении можно повторить следующие:

1) разумно предположить, что комплексообразование в обратимой ступенчатой системе комплексов *всегда* проходит через все возможные комплексы;

2) по-видимому, ступенчатые константы устойчивости значительно не различаются для некоторого числа первых последовательно присоединяемых лигандов (однако следует добавить, что эта закономерность является правильной только при условии, что в константы введена поправка на чисто статистические и электростатические эффекты);

3) поэтому кажется уместным наряду с *максимальным* координационным числом Вернера, определяемым в основном пространственными факторами, ввести *характеристическое* координационное число, определяемое первыми более прочно (и с одинаковой силой) связанными лигандами. В качестве примеров можно указать, что ионы серебра, меди (I) и ртути (II) (в случае аминов, гидроксил-ионов, галогенидных ионов и т. п.) все имеют характеристическое координационное число 2 и максимальное координационное число 4. Кроме того, ионы меди (II), цинка и кадмия обладают характеристическим координационным числом 4 и максимальным координационным числом 6, в то время как ионы металлов группы железа (по крайней мере поскольку это касается трехзарядных ионов) имеют одно и то же характеристическое и максимальное координационное число, а именно 6.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора русского издания	7
Предисловие автора	9
Дополнения 1957 года	11
Условные обозначения	13
А. Введение	15
Б. Теоретическая часть	19
I. Ступенчатые равновесия	19
1. Типы ступенчатых равновесий	19
2. Ступенчатые константы равновесия и функция образования	21
3. Экспериментальные методы	24
II. Математическая характеристика. Функции образования	26
1. Статистический случай	26
2. Случай $N = 2$	26
3. Общий случай	29
4. Некоторые частные формулы	31
5. Форма кривой образования	32
6. Наклон кривой образования систем с $N \rightarrow \infty$	34
III. Вычисление констант системы соединений	37
1. Метод вычисления ступенчатых констант, применяемый в настоящей работе	38
а. Определение ряда промежуточных констант	38
б. Последовательное приближение	39
IV. Теоретические соображения, касающиеся соотношений между ступенчатыми константами	41
1. Статистический эффект	42
2. Лиганд-эффект	46
3. Вычисление электростатического эффекта	52
V. Величина остаточного эффекта и лиганд-эффекта в системах со ступенчатым комплексобразованием	55
1. Системы аминов металлов, изученные автором	55
а. Результаты исследований	56
б. Обсуждение	58
2. Системы ацидо-комплексов, описанные в литературе	59
а. Системы роданидных комплексов хрома (III) и железа (III)	61
б. Системы комплексов меди (II), серебра и ртути (II)	62

в. Системы типичных четырех- и двузрядных ионов металлов группы железа	65
3. Системы акво-кислот, описанные в литературе	67
а. Обсуждение природы акво-кислот и величины лиганд-эффекта	70
б. О кислотной силе акво-ионов и влиянии заместителей	72
VI. Некоторые проблемы химии комплексных соединений в связи с новыми исследованиями образования аминов металлов	76
1. Устойчивость аминов металлов в водном растворе и определяющие ее факторы	76
2. Теплота гидратации и теплота образования аминов в водном растворе	79
3. Некоторые соображения относительно характеристического координационного числа, остаточного эффекта и природы химической связи	82
VII. О строении и пространственной структуре аминов металлов	88
1. Состояние ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворах	88
2. Некоторые соображения по поводу систем хелатных соединений, особенно этилендиаминных комплексов металлов группы железа	94
3. Устойчивость твердых аммиакатов, особенно аминов меди (II), цинка и кадмия	99
4. Рентгенографические данные относительно положения лигандов	102
5. Заключительные теоретические соображения относительно состояния в водном растворе	106
а. Комплексы меди (II)	108
б. Комплексы цинка, кадмия, меди (I), серебра и ртути (II)	110
V. Экспериментальная часть	116
I. Экспериментальные подробности измерений при помощи стеклянного электрода	116
1. Установка для измерений при помощи цилиндрических стеклянных электродов	117
2. Потенциометрическая установка	118
3. О влиянии атмосферной влажности	119
4. „Теоретический“ наклон кривой потенциала для цилиндрических стеклянных электродов	120
5. Измерения со стеклянным электродом при помощи лампового потенциометра	121
6. Некоторые определения константы кислотной диссоциации иона аммония	122
7. Приготовление растворов, использовавшихся при измерениях со стеклянным электродом	124
II. Определение ступенчатых констант устойчивости иона тетраминмеди (II) на основании данных измерения со стеклянным электродом	125
1. Измерения со стеклянным электродом	125
2. Расчет ступенчатых констант устойчивости	128

3. Влияние температуры и среды	130
III. Определение ступенчатых констант устойчивости иона диаминсеребра	132
1. Измерения со стеклянным электродом	133
2. Вычисление констант устойчивости	135
3. Влияние температуры и среды	138
IV. Изучение образования аминов в растворах солей магния, кальция и лития, содержащих аммонийную медь	140
1. Метод расчета, применяемый в случае образования аминов при высоких концентрациях аммиака	142
2. g $[\text{NH}_3]$ -функция и активность аммиака	144
3. Определение солевой поправки $\Delta \bar{p}$	146
4. Измерения в аммиачных растворах солей магния, кальция и лития. Порядок величин соответствующих констант устойчивости	149
5. Определение растворимости β -нафталинсульфоната магния	153
V. Определение ступенчатых констант устойчивости ионов тетраминцинка и гексаминкадмия	156
1. Измерения со стеклянным электродом. Замечания по поводу осаждения основного нитрата цинка	157
2. Вычисление констант устойчивости	164
3. Влияние температуры и среды	167
VI. Определение ступенчатых констант устойчивости иона тетраминртути (II)	169
1. Измерения со стеклянным электродом	170
2. Обсуждение экспериментальных результатов	175
3. Вычисление констант устойчивости	177
VII. Ориентировочные исследования аммиачных растворов солей бериллия и таллия (I)	179
1. Аммиачные растворы солей бериллия	179
2. Аммиачные растворы таллия (I)	182
3. Некоторые замечания о других системах аминов	183
VIII. Определение ступенчатых констант устойчивости гексаминкобальт (II)- и гексаминникель-ионов. Спектры поглощения аммин-ионов никеля	186
1. Измерения со стеклянным электродом	187
2. Вычисление констант устойчивости	192
3. Влияние температуры и среды на константы равновесия	194
4. Спектры поглощения аммин-ионов никеля	197
а. Экспериментальная часть	197
б. Обсуждение вычисленных спектров	201
IX. Определение ступенчатых констант устойчивости в случае образования триэтилендиамин-ионов марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля	206
1. Экспериментальные подробности измерений с водородным электродом	207

2. Метод вычисления кривой образования для систем этилендиаминовых комплексов металлов	209
3. Вычисление кислотно-основных констант этилендиамина при концентрациях соли, соответствующих ее концентрациям в опытах по титрованию	211
4. Титрование этилендиаминном растворов солей марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля, содержащих соляную кислоту	215
5. Обсуждение результатов	222
6. Вычисление констант устойчивости	224
X. Определение устойчивости иона триэтилендиаминкобальта (III) на основании измерений окислительно-восстановительного потенциала системы комплексов кобальта (II) и кобальта (III)	228
1. Измерения окислительно-восстановительного потенциала системы триэтилендиаминкобальт (III)- и этилендиаминкобальт (II)-ионов	231
2. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы акво-ионов кобальта и устойчивость иона триэтилендиаминкобальта (III)	239
3. Попытки измерения окислительно-восстановительного потенциала систем этилендиаминовых комплексов других металлов группы железа	241
XI. Определение ступенчатых констант устойчивости иона гексаминкобальта (III) на основе потенциометрических измерений при установлении равновесия в растворах с углем в качестве катализатора	244
1. Определение устойчивости лутео-иона на основе потенциометрических измерений	247
а. Способы получения лутеохлорида и лутеонитрата с использованием угля в качестве катализатора	249
б. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов смесей лутео-соли и соли кобальта (II) при изменении концентрации аммиака и окислительно-восстановительного коэффициента	250
в. Расчет кривой образования системы комплексов кобальта (II), нормального окислительно-восстановительного потенциала системы гексамин-ионов и общей константы устойчивости K_6 системы комплексов кобальта (III)	257
г. Некоторые опыты с неравновесными аммиачными растворами кобальта	260
2. Определение констант гидролиза лутео-иона при установлении равновесия в растворах с использованием угля в качестве катализатора	262
а. Вычисление первой константы гидролиза лутео-иона на основании оптического анализа равновесных растворов, содержащих, кроме лутео-ионов, лишь ионы гидроксопентаминкобальта	263
б. Методы определения лутео-, гидроксопентамин- и дигидроксотетрамин-ионов в смесях этих комплексов. Применение этих методов для вычисления второй константы гидролиза лутео-иона	273

3. Вычисление пятой и шестой ступенчатых констант устойчивости, соответствующих переходу диаквотетраммин-иона в лутео-ион	282
а. Некоторые определения кислотно-основной константы системы розео-ион — аммиак	283
б. Вычисление шестой ступенчатой константы устойчивости и остаточного эффекта системы аммиачных комплексов кобальта (III)	288
в. Вычисление пятой ступенчатой константы устойчивости при использовании значений констант кислотной диссоциации диаквотетраммин-иона, полученных Ламом и Деймоном	289
Г. Краткое изложение наиболее важных экспериментальных и теоретических результатов	294

Я. Бьеррум

ОБРАЗОВАНИЕ АМИНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Редактор Г. М. МАНУЙЛОВА. Переплет художника Л. А. Рабенау.
Технический редактор Н. А. Иовлева. Корректор Т. С. Бухтина.

Сдано в производство 6/XII 1960 г. Подписано к печати 26/IV 1961 г.
Бумага 60×92¹/₁₆. 9,6 бум. л. 19,2 печ. л. Уч.-изд. л. 18,2.
Изд. № 3/5333. Цена 1 р. 47 к. Зак. 2019.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза,
Ленинград, Измайловский пр., 29.