

М.С. НОВАКОВСКИЙ

ЛАБОРАТОРНЫЕ  
РАБОТЫ  
ПО ХИМИИ  
КОМПЛЕКСНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Книга состоит из двух частей: в первой части — пре-  
паративной — приведены методы получения и исследова-  
ния выделенных комплексных соединений (около 90  
наименований); во второй — физико-химической — описа-  
ны приемы определения состава и констант нестойкости  
комплексных соединений в водных растворах методами  
потенциометрии, полярографии, растворимости спектро-  
фотометрии, ионного обмена.

Подробно разобраны примеры практического приме-  
нения каждого метода.

В отдельной главе обсуждается применение описанных  
методов к системам с неводными растворителями и из-  
лагаются его некоторые результаты.

В приложениях приводится библиография по методам  
синтеза около 1 000 комплексных соединений.

Книга рассчитана на студентов химических вузов,  
специализирующихся в области неорганической химии.

Ответственный редактор  
доктор хим. наук проф. Л. П. Адамович

---

Во втором издании книги автор учел замечания и пожелания, высказанные рядом работников высших учебных заведений.

В первой части несколько расширена глава I. В ней приведены новые данные о прочности комплексных соединений, некоторые сведения об изомерии комплексных соединений, данные об использовании ИК-спектров при исследовании комплексов. В главе II описаны несколько новых синтезов и пример исследования кинетики изомеризации диацитотетрамминовых комплексов.

Вторая часть дополнена сведениями о новых приемах спектрофотометрического определения состава и констант нестойкости координационных соединений в растворах. В раздел ионного обмена включен пример системы со ступенчатым комплексообразованием. Введена новая глава (VI), трактующая о применении описанных методов к неводным средам. Кратко излагается метод наименьших квадратов применительно к расчетам констант нестойкости комплексов.

В приложениях существенно расширена библиография по синтезу координационных соединений, которые могут быть использованы в учебной практике.

Автор весьма признателен ответственному редактору проф. Л. П. Адамовичу за помощь, оказанную при работе над вторым изданием, и благодарит сотрудников кафедры неорганической химии ХГУ В. Н. Войнову и М. Г. Мушкину за участие в оформлении работы.

Замечания и пожелания просим направлять по адресу: Харьков, 77, пл. Дзержинского, 4, университет, кафедра неорганической химии.

В книге приняты следующие обозначения:

Py — пиридин;	Дур — $\alpha$ , $\alpha'$ -дипиридил;
En — этилендиамин;	tn — триметилендиамин;
Thio — тиомочевина;	$N_4E$ — этилендиаминтетра-
Etм — этаноламин;	уксусная кислота;

Et — этиламин; этил;	bzN <sub>3</sub> — бензотриазолат-ион;
m — метиламин;	ФДА — фенилендиаминат;
β-Pic — β-пиколлин;	Ph <sub>3</sub> P — трифенилфосфин;
γ-Pic — γ-пиколлин;	Acac — ацетилацетон;
Gl — радикал гликокола;	Act — ацетон;
An — радикал аланина; ани- лин;	Diox — диоксан;
o-Phen — ортофенантролин;	DimH — диметилацетамид,
NH — гидроксиламин;	ДМФ — диметилформаид;
Pn — пропилендиамин;	ДН — диметилглиоксимат ион.

---

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

---

### ГЛАВА I

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

##### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

##### § 1. Предварительные замечания

На основании статистического рассмотрения опытного материала по координационным соединениям А. А. Гринберг в 1951 г. [1] в первом приближении оценил связь между местом элемента в периодической системе и его способностью к комплексообразованию. В 1952 г. совместно с К. Б. Яцимирским [2] им были сделаны попытки установить количественную зависимость между этими факторами. Исходя из термохимического цикла для процесса образования комплексного иона было показано, что между константой нестойкости и энергией образования газообразных комплексных ионов существует непосредственная связь.

Установленные закономерности в ряде случаев позволяют предвидеть стабильность намеченных к синтезу новых координационных соединений. Как известно, устойчивость комплексов в общем зависит от природы металло-иона и природы лиганда, но за этим скрывается целый ряд факторов, оказывающих влияние на прочность образующегося соединения. Так, большое значение имеет электронодонорная и электроноакцепторная характеристика составных частей комплекса и связанная с ней степень полярности связи. Решающая роль принадлежит также характеру образующейся координационной связи (ионная или ковалентная связь). Известно влияние на стабильность и образование соединения циклообразования, наличия кратных связей, стерических факторов и т. д.

Различную способность металло-ионов к комплексообразованию можно проиллюстрировать на соединениях акво- и аминоккомплексов. Например, имеются ионы, более склонные к комплексообразованию с молекулами воды. Такие гидратные комплексы характерны для ионов малого заряда и большого объема,

обладающих оболочкой типа инертного газа, в частности для щелочных и щелочноземельных металлов. Наоборот, металлы переходных рядов склонны давать комплексы с аммиаком [3]. По данным Сиджвика [4], часто способность координироваться уменьшается в ряду  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NHR}_2$ ,  $\text{NR}_3$  ( $\text{R}$  — алкильный или арильный радикал). По данным Моррисона и Фрейзера [90], известны другие ряды аддендов, расположенные по прочности образуемых ими комплексов:



Установлено, что большинство легких металлов образует устойчивые координационные соединения, где в качестве донора участвует атом кислорода, а устойчивые соединения, в которых донором является галоген, характерны для тяжелых металлов.

При характеристике свойств ионов переходных металлов, в частности их способности к комплексообразованию, следует учитывать влияние электростатического поля лигандов на  $d$ -электрон центрального атома. Установлено, что для переходных элементов, у которых достигается большая энергия стабилизации кристаллическим полем, образуются более прочные комплексные соединения. Так, у аминов эффект кристаллического поля больше, чем у кислородсодержащих лигандов, и комплексы с первой группой лигандов более прочны, чем со второй. Это подтверждается значениями констант нестойкости этих соединений.

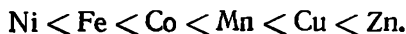
На рис. 1 показана зависимость логарифма константы устойчивости комплексов двухвалентных металлов переходного ряда с этилендиамином от порядкового номера элемента [235]. Особенность этого графика для высокоспиновых комплексов состоит в том, что  $K$  для трех ионов с нулевой стабилизацией в поле лигандов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $d^0$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ) и  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) изменяется почти линейно в соответствии с теорией кристаллического поля. Прочность остальных комплексов выше и достигает наибольшей величины для систем  $d^3$  и  $d^4$ ,  $d^8$  и  $d^9$ . Такая закономерность характерна и для некоторых термодинамических величин [236].

Это качественное соответствие экспериментальных данных с выводами теории имеет исключения. Ионы  $\text{Cu}$  (I),  $\text{Ag}$  (I),  $\text{Au}$  (I),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Zn}$  (II) и  $\text{Hg}$  (II) тоже легче взаимодействуют с азотсодержащими лигандами, хотя в этом случае стабилизация кристаллическим полем равна нулю.

Выводы, вытекающие из теории кристаллического поля об устойчивости комплексов, вероятно, могут объяснить и известный ряд устойчивости для октаэдрических соединений двухзарядных металлов, установленный Ирвингом и Вильямсом [237]:



В случае тетрагалогенидных комплексов этот ряд имеет вид [238].



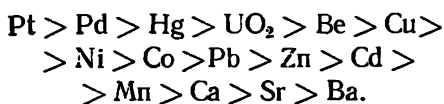
Устойчивость пентакоординационных комплексов изменяется в ряду [239] следующим образом:



Интерес представляет и ряд устойчивости гидроксокомплексов элементов второй группы [240]:



который соответствует ряду устойчивости комплексов двухзарядных катионов с другими лигандами [241]:



Со стабильностью данного комплекса в значительной мере связан вопрос о синтезе его, хотя хорошо известны весьма прочные координационные соединения в растворе, которые в твердом виде не выделены (лимоннокислые, виннокислые комплексы многих металлов).

Для выделения в твердом виде данного комплекса большое значение имеет растворимость соединения. К. Б. Яцимирский [89] рассмотрел основные факторы, определяющие растворимость комплексов, а также условия получения труднорастворимых координационных соединений. Относительно легко синтезируются соединения гексамминового типа таких двухвалентных металлов, как кобальт, никель и др. Метод их получения сводится к взаимодействию солей этих металлов с избыточным количеством аммиака или взаимодействию твердых солей с сухим газообразным аммиаком при нагревании.

Комплексные соединения двухвалентного кобальта весьма нестойки и легко подвергаются окислению (исключение представляют ацидосоединения).

Соединения трехвалентного кобальта более прочны. Общий метод их получения сводится к окислению растворов солей двухвалентного кобальта в присутствии аммонийной соли и аммиака. В качестве окислителей применяют кислород воздуха, перекись водорода [5], иод [6], перманганат калия [7], двуокись свинца [8] и др.

В таких условиях легче всего образуются соединения кобальта пентамминового типа, а именно  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Из этой соли

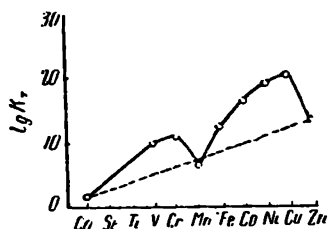


Рис. 1. Зависимость логарифма полной константы устойчивости комплексов двухвалентных переходных металлов с этилендиамином от порядкового номера элемента.

выделяют другие производные соединений пентаминового типа, а также другие амины, в частности соединения тетраминового типа.

Следует заметить, что при окислении растворов солей двухвалентного кобальта в указанных условиях могут образоваться, кроме одноядерных, многоядерные комплексные соединения.

Известен ряд гексамминовых соединений, для получения которых используют катализаторы, повышенное давление, жидкий аммиак. К ним относятся соединения трехвалентного кобальта, хрома, родия, иридия, четырехвалентной платины.

Давно уже разработаны методы синтеза гексамминоплатехлорида  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ , но выход этой соли был весьма мал. Только недавно предложены методы [9—12] получения этого соединения со значительным выходом и установлен механизм процесса.

Очень интересные работы выполнены по кинетике образования аммиакатов различных металлов [13—18].

Естественно, что чем разнообразнее лиганды во внутренней сфере соединения, тем сложнее приемы получения данного координационного соединения, иногда требующие довольно длительного времени. Поэтому большое значение имеют общие принципы выбора методов синтеза координационных соединений с заданным составом. Решение этой задачи опирается на богатый синтетический опыт, а также на ряд концепций, основанных на современных представлениях о природе комплексного соединения.

## § 2. Принцип транс-влияния<sup>1</sup>

При выборе пути синтеза новых координационных соединений руководствуются принципом транс-влияния. Здесь открываются возможности получать вещества с заранее заданным составом, строением и свойствами.

В 1926 г. И. И. Черняев опубликовал первое сообщение о мононитритах двухвалентной платины и сформулировал общие положения открытой им закономерности транс-влияния [19]. Сущность ее сводится к тому, что на прочность связи центрального атома с внутрисферным заместителем сильно влияют атомы или молекулы, находящиеся в транс-положении. На основе этой закономерности им было синтезировано большое количество соединений, главным образом производных двух- и четырехвалентной платины.

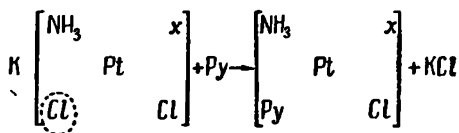
В одной из работ И. И. Черняева и О. И. Адриановой [20] осуществлены синтезы трех возможных по теории Вернера изо-

<sup>1</sup> Новые данные о кинетическом исследовании взаимного влияния лигандов приведены в работах: К. Б. Яцимирский. «Ж. неорганич. хим.», 15, 4, 925 (1970); К. Лэнгфорд, Г. Грей. Процессы замещения лигандов. Изд-во «Мир», 1969, стр. 44.



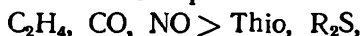
мерных транс-триамминов с тремя различными кислотными группами во внутренней сфере, имеющие состав  $[PtEnNH_3 ClBrNO_2]Cl$ . В последующей работе [21] ими получены еще два изомера, т. е. всего пять изомеров этого соединения из возможных шести.

А. Д. Гельман с Е. Ф. Карандашовой [22] при исследовании моноамминов платины удалось оценить относительную величину транс-влияния различных кислотных остатков. Изучалась система



При взаимодействии моноаммина с пиридином менялся только заместитель (x) соответственно на хлорид, бромид, иодид, нитро-группу, а также этилен  $C_2H_4$ .

Критерием величины транс-влияния была избрана скорость выпадения осадков диамминов (после взаимодействия исходного вещества с пиридином). Авторы приводят такой ряд внутрисферных заместителей по величине транс-влияния:



Исходя из закономерности транс-влияния, удалось осуществить сложнейшие синтезы, например [23].

Исследование вопроса о взаимном влиянии групп во внутренней сфере комплекса различных металло-ионов является одной из актуальных задач современной координационной теории [24].

Закономерность транс-влияния нашла пока применение главным образом при синтезе координационных соединений элементов платиновой группы, а также кобальта<sup>1</sup>.

Для нахождения условий синтеза и определения числа образующихся соединений можно применить метод физико-химического анализа. Так, для установления условий синтеза соединений оксалатов церия (III) с гидразином был использован треугольник Розебома [260].

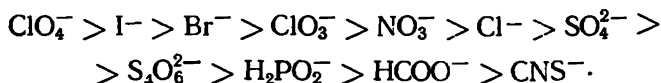
### § 3. Термодинамические данные

По данным термической устойчивости твердых координационных соединений можно судить о возможности их синтеза. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный мате-

<sup>1</sup> Интересные работы по исследованию кинетики реакций обмена и замещения в комплексных соединениях, проведенные А. А. Гринбергом с сотрудниками, привели к открытию цис-эффекта. См., например, А. А. Гринберг, А. И. Доброборская. «Ж. неорганич. хим.», 1, 42 (1956); А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин. «Ж. неорганич. хим.», 2, 106, 2360 (1957); 3, 1810 (1958); 4, 319 (1959).

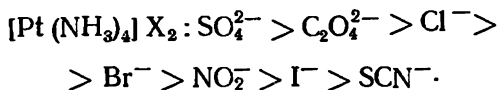
риал в этой области и установлены основные закономерности. Весьма широкие исследования этого вопроса провел Эфраим с сотрудниками [25—29]. Ряд сделанных им обобщений эмпирического характера представляет значительный интерес. Например, им была установлена зависимость степени прочности присоединения аммиака к центральному иону комплекса от наличия в нем различных анионов.

Для солей никеля характерен такой ряд:

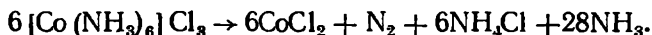


Развитие этих исследований принадлежит Бильцу с сотрудниками [30—31]. Ими разработаны и теоретические построения. Большой интерес представляет составленная Бильцем по данному вопросу обширная сводка опытного материала [32].

В более поздней работе А. А. Гринберга и Б. В. Птицына [33] установлен следующий ряд по убывающей термической устойчивости тетраамминов платины:

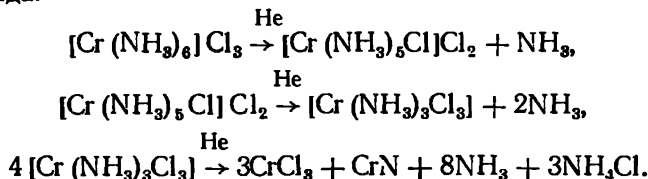


Широкие исследования термического разложения аммиакатов некоторых переходных металлов провел Вендландт с сотрудниками [242—246]. Авторы изучали процесс разложения методами термографического и термогравиметрического анализа. Установлено, что реакция термического разложения гексамминкобальтхлорида может быть выражена в общем виде уравнением [246]:



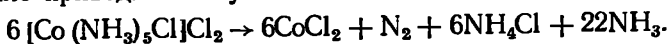
Аналогично суммарное уравнение реакции разложения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_3$  [259]. Соединение начинает разлагаться при 225°. Промежуточными продуктами разложения являются  $\text{CoBr}_2$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{CoBr}_4$ .

Несколько отличается механизм разложения гексамминхромхлорида:

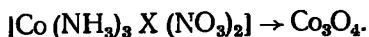
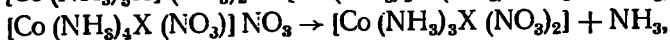
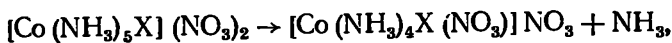


Выделение аммиака начинается в этом случае при температуре 200°. При температуре ~ 425° образуется  $\text{CrN}$  (взаимодействие  $\text{CrCl}_3 + \text{NH}_3$ ).

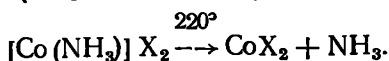
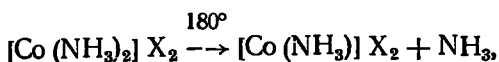
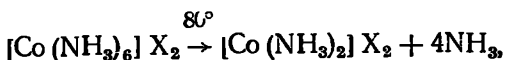
Для процесса разложения пентаммина кобальта авторы [247] вначале приводят схему<sup>1</sup>



Несколько позже [248] они ее заменяют:



Результаты исследования разложения гексамминов двухвалентного кобальта [249], по данным термогравиметрического анализа, укладываются в следующую схему:

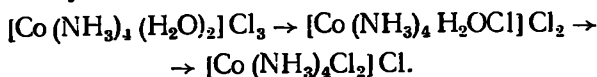


По данным Танака [250], начало разложения гексаммина двухвалентного кобальта соответствует температуре  $50^\circ$ , а трехвалентного —  $205^\circ$ .

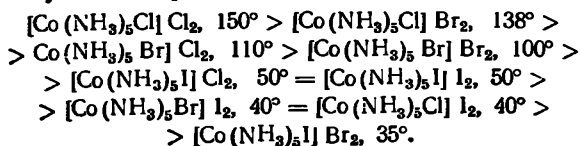
Вендландт установил [251], что температура начала разложения тетраамминовых соединений типа  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3] \text{X}$  лежит в пределах  $100\text{—}200^\circ$ , а при  $500^\circ$  на воздухе образуется  $\text{Co}_3 \text{O}_4$ .

Теми же методами Вендландт изучает термическую деаквацию комплексов кобальта и хрома [252—254]. Им подтвержден известный факт, что деаквация сопровождается внедрением ацидогруппы во внутреннюю сферу комплекса. Обезвоживание хлоропентаммина кобальта начинается при  $40^\circ$  [255]. Температура начала обезвоживания аквапентамминов с другими ацидолигандами возрастает в ряду  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

Отщепление воды у диаквокомплексов  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{X}_3$  происходит ступенчато:



<sup>1</sup> При этом установлен ряд понижения термической устойчивости:

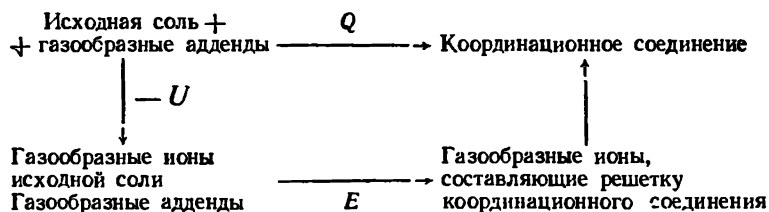


Согласно Вендландту, первая молекула воды теряется при  $110^\circ$ , по данным Мори, — при  $70\text{--}90^\circ$  [258]. Так же протекает обезвоживание триаквотриамминкобальтихлоридов, только без образования моноаквокомплексов [256].

Деакватация диаквотетрамминов хрома [254] происходит [257] как у соответствующих производных кобальта. Потеря воды начинается при  $70^\circ$ , а конечным продуктом реакции является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Наши представления о термохимии координационных соединений были значительно расширены исследованиями К. Б. Яцимирского. Автор критически проанализировал и обобщил существующий обширный материал в этой области и, используя в качестве теоретической основы метод термодинамических циклов, установил ряд закономерностей [34]. Полученные им выводы дают возможность осуществить и новые пути синтеза координационных соединений. Так, например, можно заранее определить примерную устойчивость намеченной для синтеза соли. Мерой прочности комплекса является изменение свободной энергии процесса образования данного координационного соединения. Эта величина, если новое соединение образуется в конденсированном состоянии, близка к теплоте образования соединения. Поэтому на практике часто пользуются теплотой образования для оценки термической устойчивости данного продукта реакции [35].

Рассмотрим термохимический цикл.



Для этого цикла получаем следующее уравнение:

$$Q = U_k - U + E, \quad (1)$$

где  $Q$  — теплота образования координационного соединения из простой соли и аддендов;

$U_k$  — энергия кристаллической решетки координационного соединения;

$U$  — энергия кристаллической решетки простой соли;

$E$  — энергия образования комплексного иона из газообразных ионов и аддендов ( $E = -\Delta H$ ).

Иллюстрацией применимости уравнения (1) для оценки термической устойчивости может служить описанный К. Б. Яцимирским [34] пример образования гексахлоростаннатов  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ .

Для определения теплоты образования соединения по уравнению (1) необходимо знать радиус комплексного иона  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  и теплоту его образования в газообразном состоянии.

Радиус иона  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  равен  $2,98 \text{ \AA}$ . Теплота реакции для  $\text{SnCl}_{4(\text{ж})} + 2\text{Cl}_{(\text{г})}^- \rightarrow [\text{SnCl}_6]_{(\text{г})}^{2-} + Q' = -17,3 \text{ ккал}$ .

Определяя  $U_k$  и  $U$  по уравнению А. Ф. Капустинского<sup>1</sup> [36] и подставляя в уравнение (1) найденное значение  $E$ , получаем

$$Q = \frac{287,2 \cdot 2(n+m) Z_k}{r_k + 2,98} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + 2,98}\right) - \\ - n \frac{287,2 \cdot 2(Z_k + 1)}{r_k + 1,81} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + 1,81}\right) - 17,3 \text{ м.} \quad (1a)$$

Здесь  $n$  — количество катионов;

$m$  — количество анионов;

$r_k$  — радиус катиона;

$Z_k$  — заряд катиона;

$1,81 \text{ \AA}$  — радиус иона хлора.

Результаты расчета по данному уравнению показывают, что для хлоростаннатов типа  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$   $Q > 0$ , если  $r_{\text{Me}^+} > 0,4 \text{ \AA}$ .

В случае солей типа  $\text{Me}[\text{SnCl}_6]$   $Q > 0$ , если  $r_{\text{Me}^{2+}} > 1,8 \text{ \AA}$  и, наконец, для солей типа  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]_3$   $Q > 0$ , если  $r_{\text{Me}^{2+}} > 3,5 \text{ \AA}$ .

Используя данные расчета, легко объяснить, почему до сих пор в ряду  $\text{Me}[\text{SnCl}_6]$  получены только соли типа  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6]$  и не получены безводные соли [37]. Дело в том, что радиусы ионов  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  превосходят величину  $1,8 \text{ \AA}$ , а радиусы простых ионов  $\text{Me}^{2+}$  меньше этой величины.

С помощью таких же расчетов А. Ф. Капустинский и В. Д. Вавер [147] показали, что для хлороплумбатов типа  $\text{Me}_2[\text{PbCl}_6]$   $Q > 0$ , если  $r_{\text{Me}^{2+}} > 1,2 \text{ \AA}$ . В ряду этих соединений получены только гексахлороплумбаты аммония, калия, рубидия и цезия, радиусы ионов которых отвечают приведенным выше условиям.

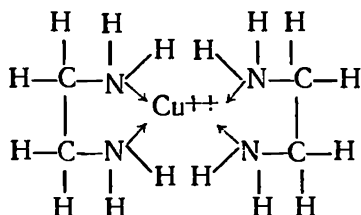
$$^1 U_k = 287,2 \frac{\Sigma Z_1 Z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0,345}{r_1 + r_2}\right),$$

где  $\Sigma_n$  — число ионов, образующих молекулу данной соли;  $Z_1$  и  $Z_2$  — заряды ионов;  $r_1$ ,  $r_2$  — их радиусы.

#### § 4. Правило циклов Чугаева

При предвидении свойств синтезированных соединений можно руководствоваться также правилом циклов Чугаева.

Исследования этилендиаминовых соединений тяжелых металлов привели Вернера к выводу о существовании циклических группировок в комплексных соединениях. Такие лиганды, как этилендиамин, занимают каждый два координационных места:

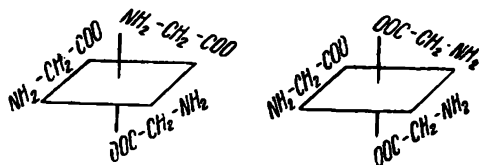


Исследование циклических соединений имеет большое значение для ответа на вопрос о строении и устойчивости данного комплекса. Впервые в своей докторской диссертации в 1906 г. Л. А. Чугаев [209 а] отмечает: «...Те комплексные соединения, в которых наличность циклических группировок может считаться вероятной, при прочих равных условиях обыкновенно отличаются большей степенью прочности, чем соединения, не содержащие циклов». И дальше, уточняя этот вопрос, он пишет: «...Тенденция к образованию циклов обнаруживается там, где может идти речь о пятичленном цикле. К пятичленному циклу в этом отношении ближе всего подходит шестичленный, между тем как условия для образования семи- и восьмичленных циклов представляются менее благоприятными». Это положение и носит название правила циклов Чугаева.

Правило Л. А. Чугаева подобно известному положению о наибольшей прочности систем с пяти- и шестичленными циклами для чисто органических соединений. Это легко понять, если учесть, что естественный угол связей в углеродном атоме, определяющий структуру большинства циклических соединений, соответствует величине углов в пятиугольнике.

Правило Чугаева помогло решить вопрос о строении комплексных соединений, имеющих циклические группировки. Так, в частности, можно объяснить и наличие изомерии в комплексных соединениях с циклическими лигандами. Наличие циклов в этих системах объясняет постоянство значений координационных чисел и ряд других свойств. В качестве примера можно

привести гликоколят кобальта, который получен в двух изомерных формах



Такие соединения принадлежат к особой группе циклических соединений — к внутрикомплексным. Этот комплекс очень устойчив и не разлагается даже при действии концентрированной серной кислоты. Установлено, что несколько замкнутых циклов вокруг металлоиона еще больше повышает устойчивость соединения. Таковы комплексные соединения меди с фталоцианином, которые устойчивы в паровой фазе при 500°C.

### § 5. Правила Пейроне и Иергенсена

Работами Пейроне установлено, что при действии аммиака или аминов на тетрацидоплатоаты образуются цис-аминовые соединения. Так, при действии на тетрахлороплатоат калия аммиаком (в определенных соотношениях) образуется цис-дихлордиамминплатина  $\left[ \begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{Cl} \\ \text{NH}_3 & & \text{Cl} \end{array} \right]$ . Это и есть правило Пейроне.

Сущность второго правила, установленного Иергенсеном, заключается в том, что при действии кислот или при нагревании платотетрамминов  $\left[ \begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  происходит отщепление двух молекул аммиака с образованием транс-изомера  $\left[ \begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & & \text{NH}_3 \end{array} \right]$ .

В последнее время найдены некоторые отклонения от этих правил, которые можно теоретически предвидеть на основе закономерности транс-влияния.

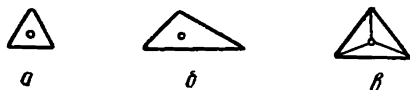
### § 6. Изомерия комплексных соединений

Одной из важнейших проблем химии координационных соединений является установление их строения.

Наличие изомерии среди комплексных соединений настоятельно требовало включить в эту область химии стереохимические представления. В настоящее время, используя ряд новых физических методов, можно с достаточной точностью определить пространственное расположение атомов в молекуле, а значит, конфигурацию соединения, величину валентных углов и длину связей.

Наиболее простое строение имеют соединения с координационным числом два, где возможны два вида конфигураций: линейная и угловая. В качестве центральных атомов здесь выступают в основном  $d$ -элементы первой группы периодической системы со степенью окисления, равной единице. Сюда относятся комплексы  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2]^-$ . Известно и такое соединение одновалентного таллия  $\text{K}[\text{Tl}(\text{NH}_2)_2]$ .

Соединения с координационным числом три могут иметь строение: а) тригональной плоскости, б) несимметричной плоскости, в) тригональной пирамиды:



К соединениям с такой структурой относят  $[\text{CuNOCl}_2]$ ,  $[\text{CuNOBr}_2]$ ,  $[\text{CuNOSO}_4]$  и соединения общей формулы  $\text{K}[\text{Me}(\text{NH}_2)_3]$ , где  $\text{Me} - \text{Pb, Be, Ca, Sr, Ba, Sn}$ .

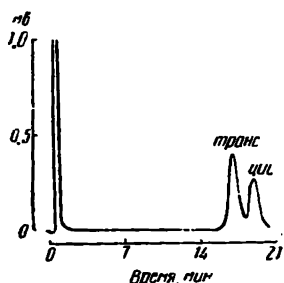


Рис. 2. Разделение цис- и транс-изомеров трифторацетилацетоната хрома методом газовой хроматографии.

Можно показать взаимосвязь между стереохимией соединений отдельных элементов и их местом в периодической системе. Так,  $sp$ -гибридизация наблюдается у металлов группы IB ( $\text{Cu, Ag, Au}$ ) в одновалентном состоянии ( $d^{10}$ ), у металлов группы IIB ( $\text{Zn, Cd, Hg}$ ) в двухвалентных соединениях ( $d^{10}$ ) и у элементов IIIA ( $\text{In, Tl}$ ) в солях типа  $[(\text{алкил})_2 \text{Tl}] \text{X}$ . Это распространяется на мономерные комплексные соединения, а также на 4-координационные соединения  $\text{Au}^+$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}]$ , где  $\text{X}$  — дипиридил или о-фенантролин имеют квадратную конфигурацию, а  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^{2+}$  — тетраэдрическое строение.

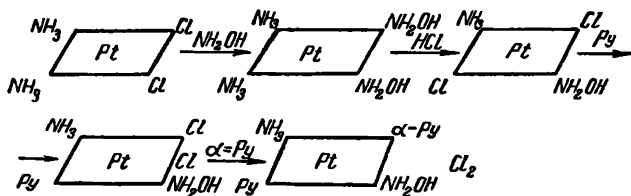
Зная степень окисления данного металла, можно в первом приближении предсказать строение комплекса. Значительная часть комплексов таких металло-ионов, как  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Rh}(\text{III})$ ,  $\text{Ir}(\text{III})$  с электронной конфигурацией центрального атома  $d^3$ ,  $d^5$  и  $d^6$ , имеют октаэдрическое строение<sup>1</sup>, а комплексы  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{Pt}(\text{II})$ ,  $\text{Rh}(\text{I})$ ,  $\text{Ir}(\text{I})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  с электронной конфигурацией  $d^8$  — квадратное. Комплексы с конфигурацией центрального атома  $d^{10}$  обычно тетраэдрические.

<sup>1</sup> Недавно было показано, что шестикординационное соединение рения  $\text{Re}\left(\begin{matrix} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}\right)_3$  имеет структуру тригональной призмы, а не октаэдра.

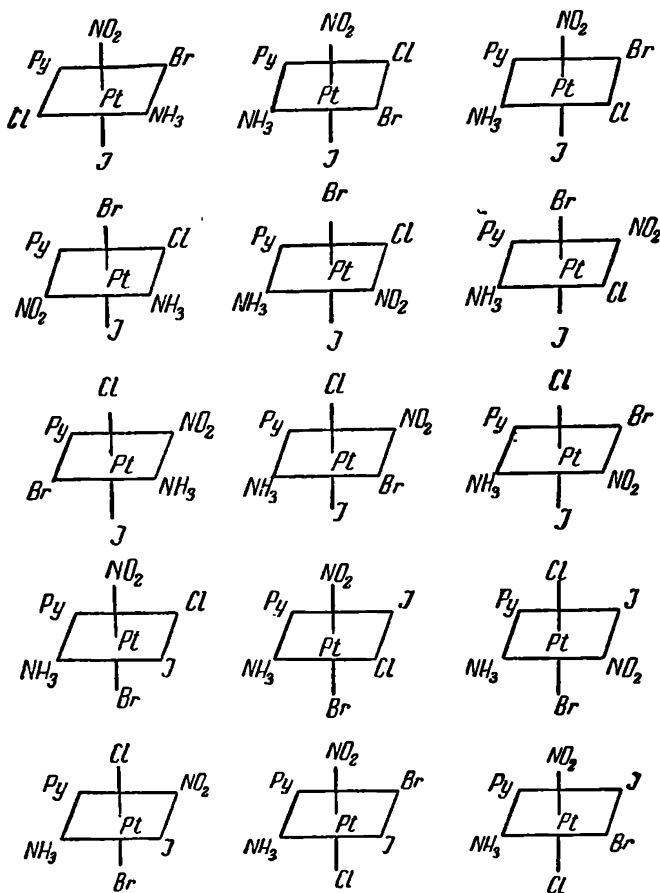
См. Э. И. И. Е. Л. Основы стереохимии. Изд-во «Мир», 1971, стр. 77.



Широкие исследования, связанные с синтезом комплексных соединений платины и изучением их, проведены советской школой химиков. Обобщенный материал о выделении геометриче-



ских изомеров комплексов двух- и четырехвалентной платины приведен в монографии Л. Н. Эссен [261].

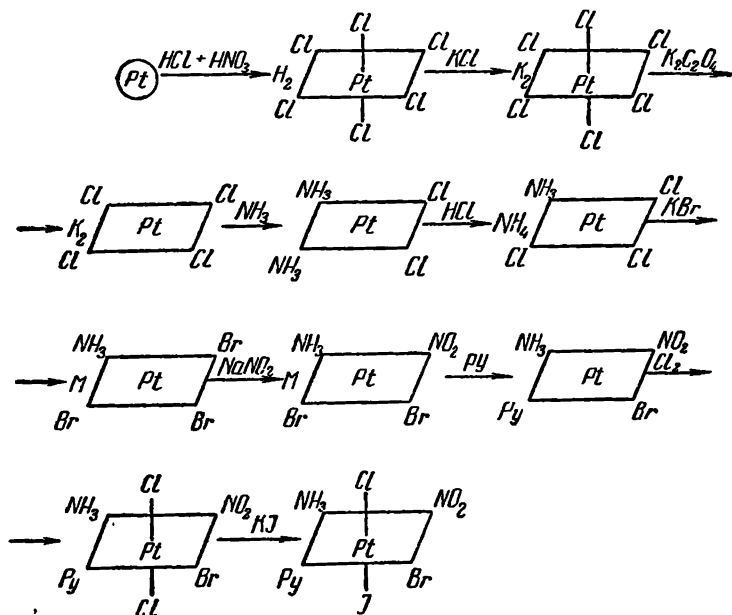


Даем пример получения одного из трех возможных изомеров состава  $[\text{PyNH}_3\text{NH}_2\text{ONa-PyPt}] \text{X}_2$ , осуществленный В. И. Горемыкиным [262] по схеме (см. стр. 17).

Для разделения и анализа смесей геометрических изомеров существуют различные приемы. Можно использовать спектры поглощения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной области.

Ценным физическим методом является ядерный магнитный резонанс. За последние годы нашла применение газовая хроматография [263]. На рис. 2 (стр. 16) показано газохроматографическое разделение цис- и транс-изомеров трифторацетилацетоната хрома (III)  $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ . Чем разнообразнее внутренняя сфера комплекса, тем больше изомеров. Для соединения четырехвалентной платины с шестью различными лигандами теоретически возможны пятнадцать изомеров. Вот строение каждого из пятнадцати теоретически возможных изомеров состава  $[\text{PyNH}_3\text{ClBrINO}_2\text{Pt}]$  (см. стр. 17). Далее приводится метод получения одного из них.

### Получение изомера $[\text{PyNO}_2\text{NH}_3\text{BrClPt}]$



Заслуживают внимания разработанные И. В. Кривошеем [264, 265] методы расчета числа пространственных изомеров комплексных соединений с моно- и полидентатными лигандами. Предложенные приемы пригодны для одноядерных и для многоядерных комплексов.

## § 1. Предварительные исследования

В этом параграфе кратко освещены основные методы исследования комплексных соединений, полученных препаративным путем.

При установлении состава и определении свойств координационных соединений используют химические, физические и физико-химические методы. Выделенное комплексное соединение прежде всего может быть подвергнуто элементарному химическому анализу, на основании которого можно получить представление о его валовом составе. Однако по этим данным нельзя судить о структуре комплекса, например, о распределении лиганда между внешней и внутренней его сферами. Здесь используют другие пути.

Общеизвестным является изучение реакций двойного обмена, основанных на действии различных реагентов на полученное соединение.

Весьма ценным оказался также метод определения геометрических изомеров соединений диацетилдиамминового типа платины, открытый Н. С. Курнаковым.<sup>1</sup> Еще в 1893 году им было показано, что при действии тиомочевины на цис-изомер соединения  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  происходит замещение всех лигандов с образованием соединения  $[Pt(Thio)_4]Cl_2$ , а при действии на транс-изомер — замена только ацидогрупп с образованием соединения  $[Pt(NH_3)_2(Thio)_2]Cl_2$ .

Реакция с тиомочевинной — не частный случай для  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ , а имеет общее применение для соединений такого типа. Этот прием распознавания строения изомерных платино-соединений и является сущностью правила Курнакова.

Из физико-химических методов, давно нашедших применение, следует отметить измерение электропроводности растворов указанных соединений. Как известно, Вернер ввел в практику такой метод, установив определенные соотношения между числом ионов в растворе комплексного соединения и величиной молекулярной электропроводности. Молекулярная электропроводность соответствует электропроводности раствора одной грамм-молекулы соединения, если это количество при данном разведении находится между двумя электродами на расстоянии 1 см друг от друга:

$$\mu = \kappa \nu 1000,$$

<sup>1</sup> С. П. Дерендяев показал, что тиозфиры можно применять для установления конфигурации диацетилдиамминоплатины наравне с тиомочевинной. «Ж. неорг. химии», 3, 2295 (1958).

где  $a$  — электропроводность одного кубика раствора с длиной ребра 1 см;

$v$  — число литров, в которых растворена одна грамм-молекула соединения.

Таким образом, с помощью метода электропроводности можно получить представление о распределении аддендов (ионного характера) между внутренней и внешней сферами комплекса, т. е. выяснить вопрос о структуре соединения.

## § 2. Криоскопия и эбуллиоскопия

Важным этапом при исследовании свойств комплексных соединений, позволяющим определить координационную формулу, является установление их молекулярного веса. Правда, кажущаяся простота применения криоскопического или эбуллиоскопического метода для определения молекулярного веса этих соединений в действительности сопряжена с рядом трудностей, вызванных весьма ограниченным количеством подходящих растворителей. В практике широко используются следующие растворители: диоксан, фенол, камфора, ацетон, жидкий аммиак и др.<sup>1</sup>

Диоксан имеет температуру замерзания 11,6°, обладает большой растворяющей способностью (в этом его преимущество), но для криоскопических работ применять его следует весьма осторожно, ибо указанная температура плавления, по данным некоторых авторов [38, 39], не является стабильной, а изменяется при повторных замораживаниях и плавлениях.

В качестве растворителя часто используют также фенол. Его температура плавления тоже близка к комнатной; он хороший растворитель и обладает высокой молекулярной депрессией. Но и фенолу присущ ряд недостатков. Он обладает большой гигроскопичностью, что понижает его точку замерзания, а кроме того, в ряде случаев наблюдалась ассоциация молекул как самого фенола, так и растворенных в нем веществ [40—42].

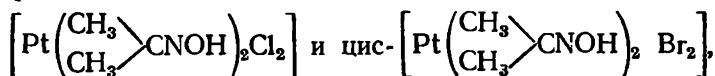
Разные растворители иногда дают далеко неоднозначные результаты. При определении молекулярного веса соли Рейзе, где в качестве растворителя был взят жидкий аммиак, установлено явление ассоциации [43]. То же обнаружено для цис-изомера

$\left[ \begin{array}{c} \text{Py} \text{ CNS} \\ \text{Pt} \\ \text{Py} \text{ CNS} \end{array} \right]$  в  $\text{CHBr}_3$  [44], в то время как в ацетоне этого не наблюдалось.

---

<sup>1</sup> Недавно показано, что фенилгидразин может быть использован в качестве криоскопического растворителя для определения молекулярных весов комплексных соединений цинка с фенилгидразином [266].

Несмотря на эти недостатки, перечисленные растворители часто применялись с успехом. Так, Ганч [45] определил в феноле молекулярный вес изомеров  $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$  и показал, что они мономолекулярны. А. В. Бабаева и Л. В. Горшкова [38] использовали дважды перегнанный в токе азота фенол. С помощью такого растворителя они определили криоскопически молекулярные веса изомерных



установили их мономерность.

Для иллюстрации приведем данные, полученные А. А. Гринбергом [42] при определении криоскопическим методом молекулярных весов некоторых комплексов палладия, растворенных в феноле (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

$\text{PdEt}_2\text{Cl}_2$  Теоретический молекулярный вес 267,7

Модификации	Навеска соли, г	Навеска фенола, г	$\Delta t^\circ$	Найденный молекулярный вес
Желтый препарат . . . . .	0,1157	11,3	0,252	292
Розовый препарат . . . . .	0,1039	12,1	0,225	275

$\text{PdPy}_2\text{Cl}_2$  Теоретический молекулярный вес 335,7

Желтый препарат . . . . .	0,1338	11,1	0,250	347
Красный препарат . . . . .	0,1087	11,8	0,170	390

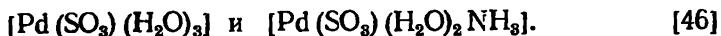
Гринберг [44] пользовался также ацетоном для нахождения эбуллиоскопическим методом молекулярного веса соединений платины типа  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$  и доказал их мономерность. Для этого растворителя характерна значительная величина эбуллиоскопической константы и низкая температура кипения. Приводим результаты, полученные автором (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{SCN} \\ \text{NH}_3 & & \text{SCN} \end{smallmatrix} \right]$  Теоретический молекулярный вес 345,3

Навеска соли, г	Навеска ацетона, г	Концентрация, %	$\Delta t^\circ$	Найденный молекулярный вес
0,2467	18,3	1,36	0,080	292
0,2487	14,4	1,73	0,090	332
0,2808	12,9	2,18	0,110	342
$\left[ \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{SCN} \\ \text{SCN} & & \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right]$				
0,2782	16,4	1,70	0,102	289
0,2620	14,8	1,77	0,094	326
0,1895	18,1	1,45	0,080	310
0,2148	13,8	1,56	0,082	328

Рядом авторов в качестве растворителя применялась вода. Например, хорошие результаты получены при определении криоскопическим методом молекулярных весов следующих соединений.



Используя воду как растворитель, Л. М. Волштейн [47] установил для диглицинохлороаквохрома наличие полимеризации.

В бензольном растворе эбуллиоскопическим путем определены молекулярные веса [48] комплексных соединений галогенидов германия с пиридином, 2,2-дипиридиллом и 1,10-фенантролином.

Перед проведением подобных экспериментов следует установить, что между исследуемой солью и растворителем отсутствует взаимодействие.

### § 3. Термография

Пользуясь методом термографии, можно получить интересные данные о поведении и свойствах выделенных комплексных соединений. Способ позволяет по тепловому эффекту изучать процессы, возникающие при нагревании или охлаждении вещества. Для этой цели в настоящее время широко используется пирометр Курнакова с дифференциальной термопарой. С помощью этого метода были изучены процессы изомеризации и деполимеризации комплексных соединений [49]. Установлена индивидуальность соединений и определены закономерности в термической устойчивости ряда комплексных соединений [50—52]. Изучены процессы дегидратации комплексов [53] и т. д.

Термографические опыты проводятся следующим образом: испытуемое вещество помещается в одну половину тигля<sup>1</sup>, вторая половина заполняется эталоном — нейтральным веществом, не испытывающим изменений при нагревании в исследуемом интервале температур. В испытуемое и инертное вещество помещают спай дифференциальной термопары. Последняя состоит из двух термопар, электродвижущие силы которых направлены одна против другой. Простейшая схема дифференциальной термопары представлена на рис. 3. Спай *A* помещают в исследуемую пробу, спай *C* — в инертное вещество и спай *B* — в сосуд Дюара, в котором находится лед и вода. Концы *b* и *c* присоединяют к одному гальванометру, показывающему температуру испытуемой пробы, концы *a* и *b* — ко второму гальванометру, регистрирующему разность температур между спаями *A* и *C*. Вещества с тиглем помещают в печь. При нагреве последней вследствие появивше-

---

<sup>1</sup> Вместо тигля сейчас пользуются блоком, представляющим собой металлический цилиндр с отверстиями, в которые погружают пробирки с эталоном и исследуемым веществом.

гося в результате реакции испытываемого вещества термического эффекта фиксируется разность температур, а значит, разность электродвижущих сил, возникающих в спаях А и С. Стрелка второго гальванометра показывает это изменение температур.

Запись изменений показаний гальванометра осуществляется автоматическим пиromетром Н. С. Курнакова.

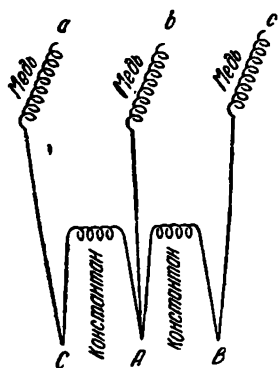


Рис. 3. Схема дифференциальной термопары.

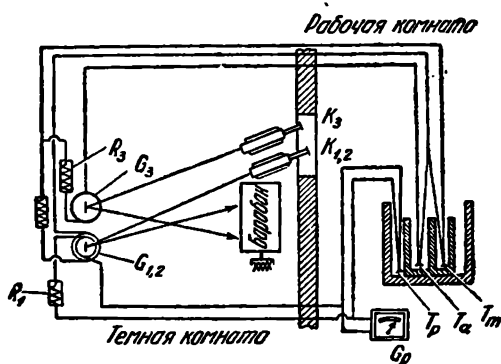


Рис. 4. Схема пиromетра Курнакова:

$T_a$ ,  $T_m$  — спай дифференциальной термопары;  
 $T_p$  — спай термопары, находящейся в печи;  
 $G_{1,2}$ ,  $G_3$  — зеркальные гальванометры;  
 $K_{1,2}$ ,  $K_3$  — оптические трубы для визуальных наблюдений;  
 $G_p$  — пиromетр;  
 $R_1$ ,  $R_3$  — сопротивления.

Основные части пиromетра Курнакова: зеркальный гальванометр, термопара и барабан, обернутый листом светочувствительной бумаги, который можно установить на различную скорость вращения (рис. 4). Барабан и гальванометр находятся в темной комнате.

При нагревании испытуемого образца, куда погружены спай термопары, изменение электродвижущей силы последней вызывает вращение зеркала гальванометра. С возникновением термического эффекта положение зеркала изменяется. Световой луч, падающий от электрической лампы на зеркало, передает это движение на светочувствительную бумагу движущегося барабана.

После соответствующей обработки светочувствительной бумаги на ней получают термограмму — кривую зависимости изменения свойств вещества в координатах температура — время.

В связи с наличием в схеме двух гальванометров на термограмме получаются две кривые: одна из них (а) показывает простое изменение температуры образца со временем, а вторая (б) — то же изменение по сравнению с эталоном, находящимся в

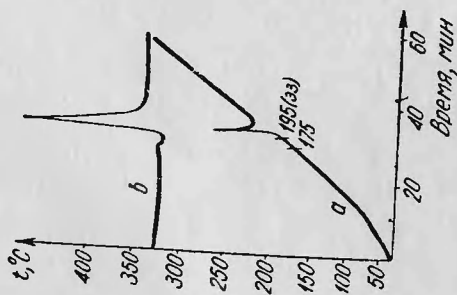


Рис. 5. Термограммы:  
а — простая; б — дифференциальная.

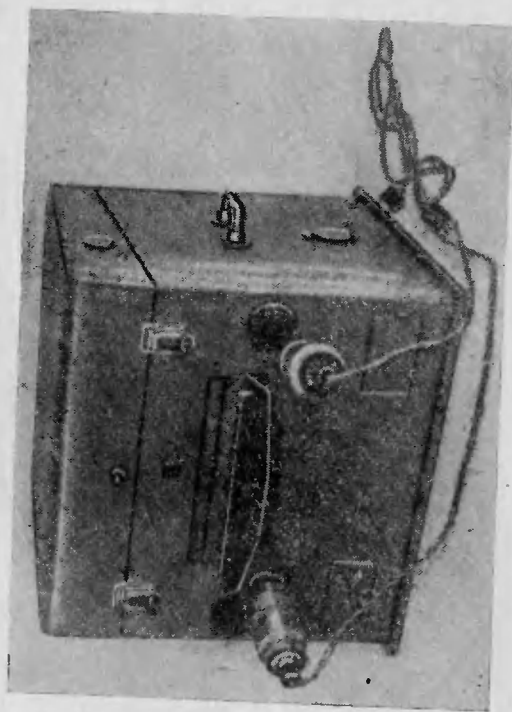


Рис. 6. Пирометр ПК-52 с осветителями.



печи (рис. 5). Анализ обычно подвергается последняя (дифференциальная) термограмма.

Современные пирометры Курнакова представляют настольные приборы, не требующие специального монтажа, и приспособлены для работы при дневном освещении. На рис. 6 показан пирометр Курнакова ПК-52 (образец 1952 г.).

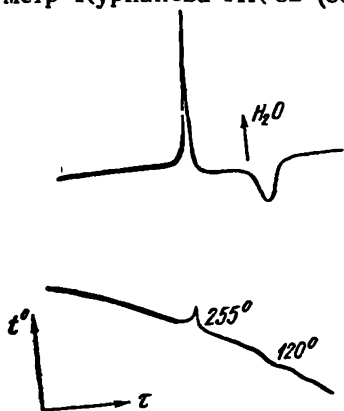


Рис. 7. Термограмма дегидратации  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

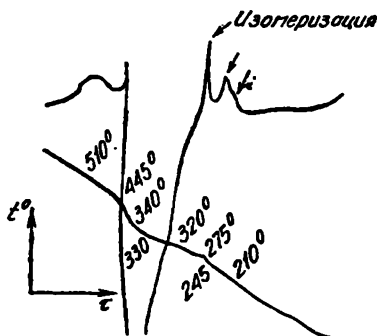


Рис. 8. Термограмма перехода соли Пейроне в соль Рейзе.

Пользуясь методом термографии, А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн [55] получили интересные данные. Приводим их ниже.

При исследовании термической устойчивости комплексных соединений платины и палладия авторы установили температуру дегидратации комплексных соединений и, в частности, хлоропентаминоплатенитрата, что четко выражено на термограмме (рис. 7). Это дало возможность открыть существование одноводного гидрата  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Исследование явления изомеризации позволило установить экзотермические эффекты данного явления. Так, для перехода соли Пейроне в соль Рейзе они фиксируются в пределах 210—290° (рис. 8). Исследование влияния внешней сферы на термическую устойчивость комплексных соединений показало, что в ряде пентаминов четырехвалентной платины с различными анионами температура начала разложения для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  равна 170°, для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_3$ —253°, для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —175° и для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4\text{Cl}$ —360°.

#### § 4. Рентгеноструктурные исследования

Дифракционные структурные методы (рентгеноструктурный, электронографический и нейтронографический) дают возможность определить симметрию комплексов, пространственную конфигурацию [54], а также установить различные случаи изомерии и поли-

мерии. Структурные исследования позволяют найти межатомные расстояния в комплексных соединениях, и, наконец, установить природу химических связей в этих соединениях.

С использованием структурных методов были обнаружены новые формы пространственного строения комплексных ионов, неизвестные в химии координационных соединений. В табл. 3 приведены неизвестные и «необычные» пространственные конфигурации комплексных ионов [103].

Таблица 3

«Необычные» (координационные) полиэдры в комплексных соединениях

Координационное число	Форма координационного полиэдра	Примеры
3	Т-образная	$\text{ClF}_3$
4	«Качели»	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ , $[\text{JO}_2\text{F}_2]^-$
5	Тригональная бипирамида	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$
5	Тетрагональная пирамида	$\text{Co}(\text{S}_2\text{CN}_2)(\text{CH}_3)_2\text{NO}$
7	Тригональная призма с дополнительной вершиной против центра одной из боковых граней	$[\text{TaF}_7]^{2-}$
7	Пентагональная бипирамида	$[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$
7	Октаэдр с дополнительной вершиной против центра одной грани	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	Архимедова тетрагональная антипризма	$[\text{TaF}_8]^{3-}$ , $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$
8	Восьмивершинный додекаэдр	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
8	Гексагональная бипирамида	$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$
9	Тригональная призма с дополнительными вершинами против центров трех боковых граней	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

В результате исследования структурных данных найдены новые виды изомерии координационных соединений. В качестве примера можно сослаться на соединение  $\text{CoPu}_2\text{Cl}_2$ , существующее в двух видоизменениях:  $\alpha$ -фиолетовая, и  $\beta$ -синяя модификации.

Фиолетовые и синие кристаллы  $\text{CoPu}_2\text{Cl}_2$  рассматривались рядом авторов [104] как геометрические изомеры. Рентгеноструктурные исследования Порай-Кошица с сотрудниками [105] показали, что эти две формы представляют собой полиморфноизомерные модификации:  $\alpha$ -форма является полимером, а  $\beta$ -форма — мономером, но в  $\alpha$ -изомере кобальт имеет октаэдрическую координацию, в  $\beta$ -изомере — тетраэдрическую.

Этот новый вид изомерии назван поликоординационным или конфигурационным.

За последние годы проведены широкие рентгеноструктурные исследования внутрикомплексных соединений и обнаружены некоторые закономерности их строения [106].

## Получение рентгеновских лучей и методика исследования

Рентгеновские лучи — это электромагнитные волны такой же природы, как и свет, но с более короткой длиной волны<sup>1</sup> (порядка ангстрема). Они возникают, когда электроны, движущиеся с весьма большой скоростью от катода, сталкиваются с твердым анодом рентгеновской трубки. Источником электронов является накаливаемая током вольфрамовая нить (катод).

Для ускорения электронов применяется источник высокого напряжения (несколько десятков киловольт).

Рентгеновская трубка представляет собой стеклянный баллон с вакуумом  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  мм рт. ст. Материалом анода может быть Cu, Fe, Co, Ni, Mo и др. Наилучшие результаты получаются, когда материал образца и анода один и тот же.

Задача исследователя сводится к определению формы и размера элементарной ячейки, числа частиц, а затем к нахождению координат атомов в элементарной ячейке. Когда рентгеновские лучи сталкиваются с атомами или ионами, образующими кристаллическую решетку, эти последние становятся центрами рассеивания.

На фотопленке получается центральное пятно и серия линий, симметрично расположенных вокруг него. По расстоянию от центра пятна до любой линии определяют межплоскостное расстояние, а затем вычисляют размеры элементарной ячейки.

Наиболее часто в рентгеноструктурном анализе применяется метод порошка. В этом случае используется поликристаллический образец в виде порошка, который помещается в коллодиевый капилляр, наклеивается на стеклянную нить или спрессовывается в виде цилиндрического стержня (длина 4—10 мм).

Для съемки пользуются различными камерами. На рис. 9 показана схема камеры, применяемой для исследования порошков.

Метод порошка неприемлем для исследования сложных комплексных соединений. В этом случае необходимы монокристаллы с линейными размерами 0,1—1,0 мм.

Кристаллохимическое исследование комплексных соединений сопряжено с рядом трудностей.

Как известно, общим положением, лежащим в основе структурного исследования, является принцип постоянства атомных, ионных и межмолекулярных радиусов, а также принцип плотной упаковки атомов, ионов и молекул. Однако на кристаллы комплексных соединений полностью перенести эти представления нельзя. Во-первых, в упаковке здесь участвуют не только внутрисферные, но и ионы внешней сферы. Во-вторых, известно много случаев,

<sup>1</sup> Длины волн иногда выражают в килоиксах ( $1 \text{ кХ} = 1,00202 \text{ Å}$ ).

когда одни и те же межатомные расстояния в весьма близких по характеру соединениях [108] отличаются друг от друга. Так, расстояние  $\text{Pt}-\text{NH}_3$  в кристалле  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$  иное, чем то же расстояние в кристалле  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (2,00 и 2,15 Å соответственно); расстояние  $\text{Co}-\text{NH}_3$  в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  на 0,3 Å больше, чем в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , причем это обусловлено изменением характера связи  $\text{Co}-\text{NH}_3$  в одном и другом случаях, а не разницей в радиусах  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ .

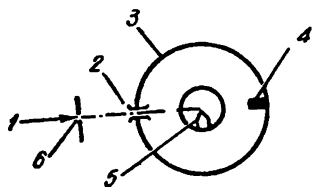


Рис. 9. Схема камеры, применяемой для рентгеноструктурного исследования порошков:

1 — из рентгеновской трубки; 2 — входное отверстие; 3 — держатель пленки; 4 — ловушка для неотклоненного пучка; 5 — держатель образца; 6 — щель.

Г. Б. Бокий пытался создать классификацию структур комплексных соединений по аналогии с классификацией структур бинарных неорганических соединений [109]. В этом случае комплексный ион представляет одну структурную единицу, которая сочетается с ионом внешней сферы. Эта систематика оказалась пригодной для наиболее простых комплексных соединений, но не могла охватить более сложные случаи.

Безусловный интерес представляет вопрос о преимущественной структуре комплексных соединений многих металлов, у которых наиболее резко выражена способность к комплексообразованию.

М. А. Порай-Кошиц [103] собрал сведения о 250 известных структурах комплексных соединений двухвалентных металлов: Fe, Co, Ni, Cu, Pd и Pt<sup>1</sup>. Эти данные приведены в табл. 4.

Таким образом, видно, что преимущественным координационным полиэдром является квадрат в случае Pd (II) и Pt (II), октаэдр и квадрат в случае Ni (II), октаэдр и тетраэдр в случае Co (II), октаэдр в случае Fe (II) и искаженный октаэдр для Cu (II).

Следует указать, что до последнего времени рентгеноструктурный анализ оптически деятельных комплексных соединений был связан с большими трудностями. В настоящее время разработаны весьма эффективные методы для структурного исследования и этой группы координационных соединений.

Группой японских ученых в 1955 году была исчерпывающе определена конфигурация комплексного иона  $[\text{CoEn}_3]^{3+}$  [121]. Этот комплексный ион, изображенный на рис. 10, соответствует правовращающей форме. Шесть атомов азота образуют слегка искривленный октаэдр вокруг центрального атома кобальта. Пяти-

<sup>1</sup> Учтены только комплексные соединения, включая гексаммиакаты, гексгидраты, димерные комплексы, цепочечные структуры типа  $\text{MA}_2\text{X}_2$  и внутрикомплексные соединения.

членное кобальтэтилендиаминовое кольцо не плоское, каждый лиганд занимает так называемое «левое» положение.

Результаты структурных исследований помогают раскрыть природу химической связи в комплексных соединениях. З. В. Звонкова, исследуя кристаллическое строение комплексного соединения таллия  $[\text{ClTiC}_6\text{H}_5]\text{Cl}$  происходит сокращение межмолекулярного радиуса водорода в контакте Н—Н. Этот эффект играет значительную роль в образовании водородных связей, так как последние осуществляются именно вдоль линии связей атомов и сопровождаются укорочением межмолекулярных расстояний.

В заключение укажем, что для получения полных данных о структуре координационных соединений следует пользоваться совокупностью методов. Так, точные данные о структуре оксалатных комплексов металлов получены [55] путем использования многих физико-химических методов, включая электропроводность, полярографию, ионный обмен, адсорбционную спектроскопию, измерение магнитной восприимчивости, рентгеноструктурный анализ и др.

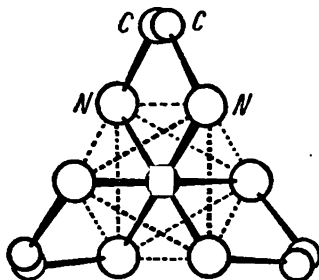


Рис. 10. Конфигурация комплексного иона  $[\text{CoEn}_3]^{3+}$ .

Таблица 4

Статистические данные о координационных полиэдрах в комплексных соединениях двухвалентных Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt  
(Количество комплексов, отвечающих данному полиэдру)

Координационный полиэдр	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Pt
Квадрат . . . . .	—	1	23	7	19	32
Тетраэдр . . . . .	—	11	1	2	—	—
Октаэдр . . . . .	34	30	52	97	—	—
Вытянутая квадратная бипирамида . . . . .	—	—	—	26	?	?
Сплюснутая квадратная бипирамида . . . . .	—	—	—	3	—	—
Квадратная пирамида . . . . .	—	—	—	2	—	—
	34	42	76	137	19	32

## § 5. Определение диэлектрической постоянной

Диэлектрическая проницаемость (ДП) может служить критерием для решения вопросов, характеризующих строение комплексных соединений.

На основании измерений диэлектрической проницаемости можно определить величину дипольного момента, а по ней — характер

связи соединения, строение и конфигурацию последнего. Известно, что если в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то она полярна. Степень ее полярности измеряется дипольным моментом  $M$

$$M = er, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд;

$r$  — расстояние между центром тяжести зарядов.

Дипольный момент пропорционален напряженности приложенного поля  $E$

$$M = \alpha E. \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  называется поляризуемостью.

Величина  $\alpha$  может быть косвенно определена с помощью измерения показателя преломления света.

Соотношение между поляризуемостью и показателем преломления света можно выразить уравнением

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V, \quad (3)$$

где  $n$  — показатель преломления света для лучей с бесконечной длиной волны;

$V$  — объем, содержащий  $N$  молекул.

Согласно электромагнитной теории света, между диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и показателем преломления  $n$  существует соотношение  $\epsilon = n^2$ .

И, наконец, между диэлектрической постоянной, поляризуемостью и постоянным дипольным моментом  $\mu$  имеет место зависимость

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (4)$$

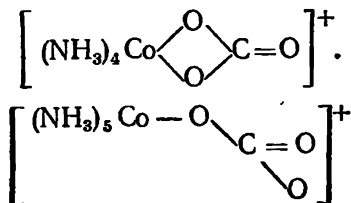
где  $k$  — постоянная Больцмана;

$T$  — абсолютная температура.

В уравнении (3) в скрытой форме предполагается, что  $\mu = 0$ . В этом его отличие от уравнения (4).

Измеряя  $\epsilon$  при различных температурах, можно определить  $\mu$ .

Ламбо и Майселс [127] по полученным результатам исследования ДП для карбонатотетрамминкобальти- и карбонатопентамминкобальти-ионов установили, что строение их соответствует



При таком строении дипольный момент второго соединения должен быть значительно больше первого. Это и установлено авторами в работе.

Метод определения ДП сводится к измерению электрической емкости вещества в переменном электрическом поле.

Прибор для измерения ДП в основном состоит из двух отдельных генераторов высокой частоты, в одном из которых поддерживается постоянная частота колебаний, а в другом — переменная. При определении разности этих частот (биения) создается определенная высота тона в телефоне. Можно добиться настройки частоты, которая даёт возможность определить небольшие значения ДП с большой точностью.

Видоизмененный диэлькометр для измерения ДП комплексных соединений в твердом виде, представляющий модификацию высокочастотного аппарата по методу биений, описан М. М. Якшиным [131].

Путем измерения ДП солей Пейроне и второго основания Рейзе, а также их аналогов установлено, что транс-соединения двухвалентной платины имеют меньшую ДП, чем соответствующие цис-соединения. Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 5 [56].

Таблица 5

Диэлектрическая постоянная изомерных соединений платины

Цис-форма	Диэлектрическая постоянная	Транс-форма	Диэлектрическая постоянная
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	5,23	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	4,34
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	5,42	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	4,88
$[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$	3,77	$[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$	3,44

М. М. Якшин на примере хлорида первого основания Рейзе показал влияние на значение ДП кристаллизационной воды. Так,  $\epsilon$  для гидратной формы равно 10,1, а для безводного комплекса — 6,59.

Еще более наглядно выражена зависимость ДП от содержания воды в другой работе [132]. Исследуя зависимость ДП кристаллов хлористых платоатов и палладотетрамминов от содержания в них воды (см. табл. 6), М. М. Якшин и В. М. Езучевская установили, что значение ДП кристаллов этих солей является линейной функцией содержания в них воды.

Значения ДП плато-и палладотетрамминов  
 $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] \text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$        $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pd}] \text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Процент $\text{H}_2\text{O}$	Значение ДП	Процент $\text{H}_2\text{O}$	Значение ДП
5,29	10,29	5,28	8,97+
5,04	9,74	3,92	8,40+
4,45	9,67	2,80	7,78+
4,19	9,37	2,42	7,62+
2,63	8,25	1,93	7,39+
Безводная соль	6,76	Безводная соль	6,28+

## § 6. Рефрактометрия

Рефрактометрический метод для исследования свойств координационных соединений применяется лишь в последние два десятилетия.

В 1948 году Г. Б. Бокий [60] опубликовал работу, где указал на возможность применения кристаллооптического метода для определения конфигурации координационных соединений.

Сущность его сводится к сопоставлению экспериментальных показателей преломления изучаемых соединений с показателями преломления, вычисленными для всех возможных их изомеров.

Решению этого вопроса способствовали:

1) известное положение (установленное экспериментально) о различии молекулярных рефракций изомерных комплексных соединений и 2) введение Якшиным [57, 58] понятия о координатных рефракциях.

Сущность последнего понятия сводится к тому, что молекулярную (или ионную) рефракцию комплексного соединения  $\begin{bmatrix} x & y \\ x & \text{Me} & y \end{bmatrix}$  следует рассматривать как сумму рефракций двух координат  $x-\text{Me}-y$

$$R \begin{bmatrix} x & y \\ x & \text{Me} & y \end{bmatrix} = 2R_x - \text{Me} - y,$$

а рефракцию изомерного соединения  $\begin{bmatrix} x & y \\ y & \text{Me} & x \end{bmatrix}$  — как сумму рефракций координат  $x-\text{Me}-x$  и  $y-\text{Me}-y$

$$R \begin{bmatrix} x & y \\ y & \text{Me} & x \end{bmatrix} = R_x - \text{Me} - x + R_y - \text{Me} - y.$$

В табл. 7 приведены координатные рефракции двухвалентной платины [59].



Т а б л и ц а 7

Координатные рефракции двухвалентной платины [59]

Координата	Исходное соединение	$R_{\infty}$	$R_{\infty}$ коорд.
Cl—Pt—Cl	$K_2PtCl_4$	42,27	18,89
Cl—Pt—NH <sub>3</sub>	K [Pt(NH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ) H <sub>2</sub> O]	40,68	16,15
	[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl] Cl	36,75	15,82
NH <sub>3</sub> —Pt—NH <sub>3</sub>	[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	45,25	12,63
NH <sub>3</sub> —Pt—NO <sub>2</sub>	[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]-цис	34,98	17,37
NO <sub>2</sub> —Pt—NO <sub>2</sub>	$K_2Pt(NO_2)_4$	46,72	21,11

Приводим принцип расчета для соединения  $K_2PtCl_4$ . Из молекулярной рефракции вычитаются две ионные рефракции и остаток делится на два. Тогда получают рефракцию координаты Cl—Pt—Cl. Так же рассчитывают рефракцию NH<sub>3</sub>—Pt—NH<sub>3</sub> для соединения [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.

$$\frac{R[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - 2R_{Cl^-}}{2}$$

По данным ионных и координатных рефракций определяют конфигурацию комплексных соединений. Эти данные приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

Определение конфигурации комплексных соединений

Соединение	$R_{опыт.}$	$R_{выч.}$	$\Delta R$
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]-цис	31,99	цис-31,98	0,01
		транс-31,52	0,47
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]-транс	31,52	цис-31,98	0,46
		транс-31,52	0,0

Этот метод определения геометрической конфигурации был распространен на область соединений трехвалентного кобальта и четырехвалентной платины [61—64]. Более того, было показано, что рефрактометрические данные могут быть использованы для характеристики взаимного влияния атомов во внутренней сфере комплексных соединений [59, 65, 66].

## § 7. Поляриметрия

Поляриметрией называют метод исследования оптических явлений, связанных с поляризованным светом. Состоит он в измерениях угла вращения плоскости поляризации.

Прежде чем привести примеры исследования свойств комплексных соединений, связанных с применением поляризованного излучения, кратко остановимся на некоторых основных понятиях.

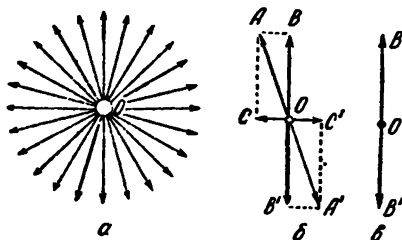
У естественного луча колебания совершаются во всех плоскостях, перпендикулярных к направлению луча (рис. 11, а). Однако при определенном условии можно получить поляризованные лучи, для каждого из которых все колебания происходят в одной плоскости. Таким условием является установка на пути неполяризованного луча оптически анизотропной среды.

Так, если через анизотропный кристалл пропустить световой пучок, то каждая волна разлагается на ее составляющие. Волна, колеблющаяся вдоль вектора  $AOA'$  (рис. 11, б), разлагается на два луча —  $BOB'$  и  $COC'$ . Разделив их на выходе, можно получить пучок, в котором колебания происходят только в одной плоскости (рис. 11, в).

В качестве поляризатора используют призму Николя, которая состоит из двух частей кристалла испанского шпата, распиленного и склеенного потом канадским бальзамом.

Оказалось, что поляризованный луч, проходя через некоторые соединения (называемые оптически деятельными), поворачивает плоскость своей поляризации на некоторый угол.

Рис. 11. Векторы колебаний обыкновенного и плоскополяризованного электромагнитного излучения.



Такие оптически деятельные вещества делятся на право- и левовращающие.

В качестве приборов для измерения вращения плоскости поляризации используются поляриметры. Схема типичного поляриметра показана на рис. 12. За последние годы появились более совершенные приборы — фотоэлектрические спектрополяриметры, дающие возможность с большой точностью измерять дисперсию вращательной способности.

Оптическое вращение — почти единственный метод, дающий возможность различать «правые» и «левые» структуры координационных соединений.

Расчет удельной  $[\alpha]$  и молекулярной  $[M]$  вращательной способности производят по формулам

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lC} \text{ и } [M] = \frac{M}{100} [\alpha],$$

где  $\alpha$  — наблюдаемый угол вращения плоскости поляризации;  
 $l$  — длина трубки,  $\text{дм}$ ;  
 $C$  — концентрация растворов в граммах на 100  $\text{мл}$  раствора;  
 $M$  — молекулярный вес.

Значение  $[\alpha]$  обычно определяют для нескольких длин волн.

Известно, что октаэдрическая модель позволила предсказать у ряда координационных соединений, построенных асимметрически, способность вращать плоскость поляризации света, т. е. наличие оптической активности. Изменение оптической активности вещества в зависимости от изменения длины волны поляризованного света, или дисперсия вращения плоскости поляризации, дает возможность судить о пространственном строении координационного соединения [67—70].

В целях проверки вопроса о величине и знаке вращения плоскости поляризации света комплексными соединениями в зависимости от расположения лигандов во внутренней сфере Черняев

[134] разделил изомеры комплекса  $[\text{PtEnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  на оптически деятельные антиподы:

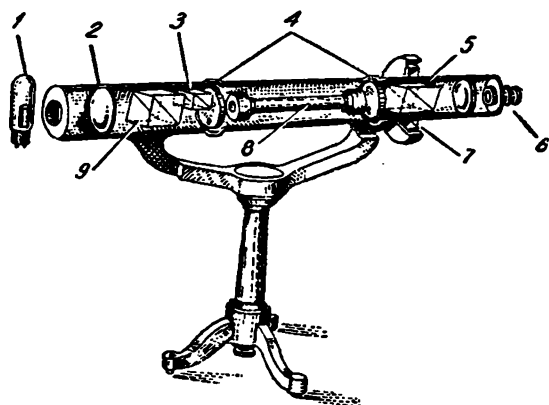
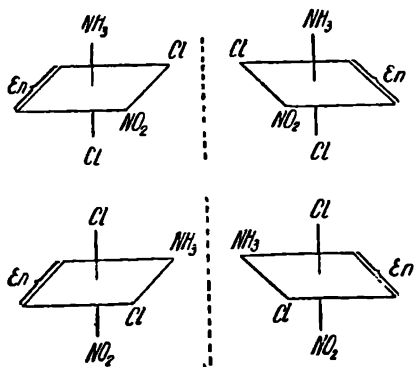


Рис. 12. Схема обычного поляриметра:

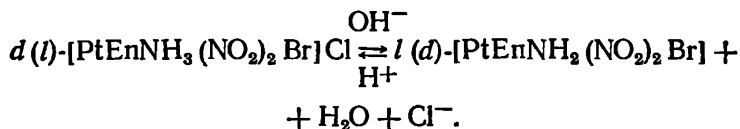
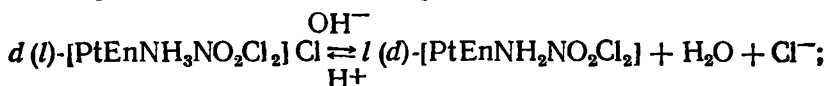
1 — натриевая лампа; 2 — коллиматорная линза; 3 — полутеневой николь; 4 — защитные окна; 5 — калиброванный круг; 6 — окуляр; 7 — николь-анализатор; 8 — трубка для образца; 9 — николь-поляризатор.



Тем самым была доказана приписываемая им геометрическая конфигурация. Им же показано, что геометрическая изомерия сильно влияет на величину, знак и коэффициент дисперсии вращения.

Некоторые данные о структуре комплексных соединений можно получить при исследовании эффекта Коттона<sup>1</sup>. Из работ Матье [141] видно, что комплексные соединения одного и того же строения обладают одинаковой конфигурацией, если части кривой в области эффекта Коттона имеют наклон одного и того же знака.

Весьма интересные работы были проведены Черняевым по изучению процесса перехода аммиачных комплексных соединений платины в амидосоединения путем наблюдений за знаком и величиной вращения плоскости поляризации:



Автором [142, 146] установлено, что амидореакция сопровождается переменной знака вращения (инверсией), появлением или возрастанием упоминавшегося выше эффекта Коттона.

Перемена знака вращения протекает со скоростью ионной реакции и обратимо, т. е. нейтрализация кислотой приводит к начальному состоянию.

И. И. Черняев и О. Н. Адрианова [183] показали, как влияет на величину вращательной способности замена ацидогруппы во внутренней сфере комплекса. В частности, установлено, что вращательная способность  $d(l)-[EnNH_3(NO_2)_2BrPt]Cl$  приблизительно в четыре раза больше, чем у  $[EnNH_3(NO_2)_2ClPt]Cl$ .

## § 8. Магнитные свойства комплексных соединений

Знание магнитных свойств помогает решить вопрос о строении комплекса, в отдельных случаях — сделать выводы о природе связи в соединениях, о валентном состоянии атома, о координационной формуле соединения [72, 74]. Измеряемой величиной является магнитная восприимчивость.

В результате исследования магнитных свойств  $\alpha$  и  $\beta$   $CoPu_2Cl_2$  Мейлор и Кориэл [210] установили, что первое из них имеет цепочечную структуру с октаэдрическим окружением атома Co,

<sup>1</sup> Сущность его состоит в аномальном ходе кривой, связывающей угол вращения с длиной волны; этот эффект проявляется вблизи максимума светопоглощения комплекса.

а второе — тетраэдрическое строение. Эти результаты получили подтверждение в структурных исследованиях ряда других авторов [211].

Исследование магнитной восприимчивости многих внутри-комплексных соединений меди и никеля дало возможность И. В. Зеленцову, И. А. Савичу и П. В. Евдокимову сделать выводы о стереохимии этих соединений [212].

Большая чувствительность магнитной восприимчивости позволяет использовать магнитный метод для оценки степени чистоты вещества [75].

Классификация веществ на диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные связана с поведением этих веществ в магнитном поле.

Комплексные соединения обычно бывают первых двух типов. Магнитная восприимчивость диамагнитных и ферромагнитных веществ различается в миллион раз.

Ничтожные примеси ферромагнитного вещества делают образец «загрязненным» в магнитном отношении. Так, образцы комплексных соединений кобальта, идентичные по данным химического анализа, кристаллографическим свойствам и по спектрам поглощения, оказались неидентичными в магнитном отношении [75]. И это позволило оценить их различную загрязненность ферромагнитными примесями.

Под действием магнитного поля частица может смещаться или, как говорит Паулинг [213], в веществе происходит магнитная поляризация, вызванная влиянием поля на электроны вещества. Свойство вещества, обуславливающее его смещение в магнитном поле и определяемое экспериментально, и есть магнитная восприимчивость.

Последняя величина может быть определена из выражения

$$\chi = T/H,$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость единицы объема;

$T$  — намагниченность;

$H$  — напряженность поля.

Если  $\chi$  разделить на плотность ( $\rho$ ), то получают удельную магнитную восприимчивость. Молярная магнитная восприимчивость

$$\chi_M = \chi M.$$

Для парамагнитных веществ магнитная восприимчивость имеет положительное значение и зависит от температуры, а для диамагнитных веществ — отрицательное значение и от температуры не зависит.

Явление диамагнетизма присуще веществам, молекулы и ионы которых обладают индуцированным магнитным моментом. Явление

парамагнетизма свойственно веществам, молекулы и ионы которых имеют постоянный магнитный момент и ориентируются в направлении поля.

Связь парамагнитной восприимчивости веществ с его магнитным моментом может быть выражена законом Кюри

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M T},$$

где  $T$  — абсолютная температура;

2,84 — численное значение постоянной  $\sqrt{3R/N}$  (здесь  $R$  — газовая постоянная, а  $N$  — число Авогадро).

Магнитный момент можно определить и из выражения

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ магнетонов Бора}^1.$$

Здесь  $n$  — число непарных электронов.

Для случая одного непарного электрона  $\mu = \sqrt{3} = 1,73$ .

Полный магнитный момент системы составляется из орбитального и спинового магнитных моментов. Основную роль играет спиновый момент, так как орбитальная составляющая незначительна. Постоянный магнитный момент присущ молекулам, имеющим электроны с неспаренными спинами.

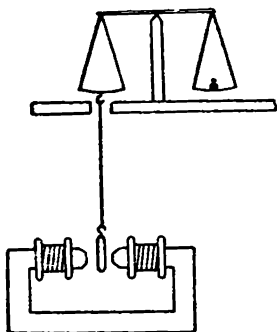


Рис. 13. Схема установки для определения магнитной восприимчивости по Гюи.

## Методы определения магнитной восприимчивости

1. Метод Гюи дает возможность измерять очень малые значения магнитной восприимчивости. Основой измерительной части установки являются аналитические весы, к тарелке которых прикреплена стеклянная ампула, содержащая вещество (рис. 13). Сила, действующая со стороны магнитного поля на образец, измеряется изменением веса образца при данных условиях.

Обычно измерение магнитной восприимчивости проводят при нескольких значениях напряженности магнитного поля и нескольких наполнениях ампулы. Для проверки работы прибора производят измерение восприимчивости ряда веществ, для которых из литературы известны эти значения. Оценивают ошибку измерений.

<sup>1</sup> Магнетон Бора выражается через основные атомные постоянные:  $1 \text{ мВ} = \frac{eh}{4\pi mc}$ , где  $e$  — заряд электрона;  $h$  — постоянная Планка;  $m$  — масса электрона;  $c$  — скорость света.

Часто магнитную восприимчивость определяют относительным методом. Эталон служит дважды перегнанная вода<sup>1</sup>, восприимчивость которой принимается равной  $0,720 \cdot 10^{-6}$  CGSM.

2. Метод Фарадея весьма чувствителен и дает возможность определить магнитную восприимчивость при наличии малых количеств веществ. Он не требует отдельного определения плотности. Основой измерительной части являются крутильные магнитные весы. Градуировочным веществом служит, как и в методе Гюи, дважды перегнанная вода. В качестве рабочей используется кварцевая нить. Магнитная восприимчивость на грамм вещества  $\chi_g$  вычисляется по формуле

$$\chi_g = \chi_0 \frac{m_0 \theta}{m \theta_0},$$

где  $m_0$  и  $m$  — вес соответственно эталона и определяемого вещества;

$\theta_0$  и  $\theta$  — углы закручивания для эталона и изучаемого вещества;

$\chi_0$  — магнитная восприимчивость для эталона.

Молярную магнитную восприимчивость  $\chi_M$  рассчитывают по формуле

$$\chi_M = \chi_g M,$$

где  $M$  — молекулярный вес.

По данным магнитной восприимчивости можно определить число непарных электронов у многих комплексных соединений, а значит, решить вопрос о гибридизации орбит и характере связи.

Рассмотрим отдельные примеры магнитных исследований комплексных соединений. И. В. Зеленцов, И. А. Савич, П. В. Евдокимов [212] исследовали магнитную восприимчивость многих внутрикомплексных соединений меди и никеля с о-оксальдегидами и их азометиновыми производными.

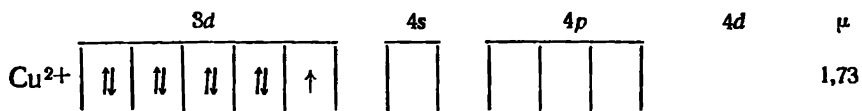
Какие же электронные конфигурации и соответствующие им типы связи могут существовать в комплексах двухвалентной меди с координационным числом четыре? Рассмотрим приведенную ниже схему<sup>2</sup>.

Во всех случаях ион меди содержит один непарный электрон, а это осложняет интерпретацию результатов магнитных измерений. В этом случае нельзя отдать предпочтение ни тетраэдрической, ни квадратной конфигурации.

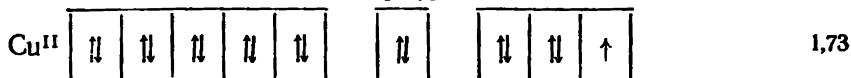
<sup>1</sup> В качестве эталона для измерения магнитной восприимчивости этим методом предложен комплекс  $\text{Ni}(\text{Et}_3\text{S}_2\text{O}_3)$  [214].

<sup>2</sup>  $\text{Me}^{2+}$  — свободный ион металла.

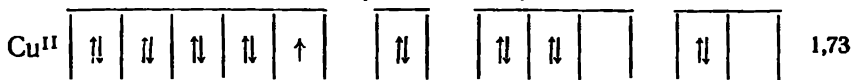
$\text{Me}^{11}$  — комплексный ион металла с возможными электронными конфигурациями и соответствующими им типами связи.



Конфигурация



Квадратная  $3d$   $4s$   $4p^2$



Квадратная  $4s$   $4p^2$   $4d$



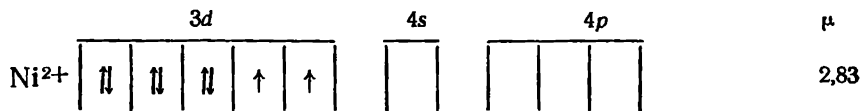
Тетраэдрическая  $4s$   $4p^3$

Используя результаты, полученные другими методами, авторы высказывают предположение, что исследованные комплексные соединения меди имеют плоскостное строение с  $sp^2d$  связями.

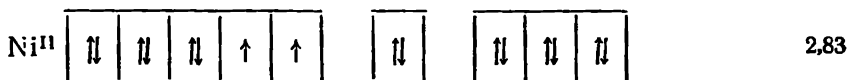
Легче ответить на вопрос, какие электронные конфигурации и соответствующие им типы связей могут быть для комплексных соединений двухвалентного никеля с координационным числом четыре.

Рассмотрим аналогичную схему.

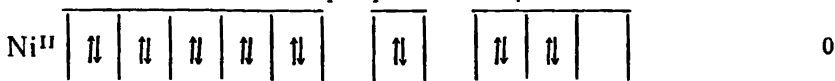
В этом случае данные измерения магнитной восприимчивости могут дать однозначный ответ на вопрос о стереохимии комп-



Конфигурация



Тетраэдрическая  $4s$   $4p^3$



Квадратная  $3d$   $4s$   $4p^2$

лексных соединений никеля, ибо в одном случае соединение должно быть парамагнитно ( $4s4p^3$  связи), а в другом — диамагнитно ( $3d4s4p^2$  связи).



Результаты эксперимента действительно дали исчерпывающий ответ на вопрос, какие из исследованных комплексных соединений диамагнитны, а значит, имеют плоскую конфигурацию, а какие парамагнитны.

Для комплексных соединений двухвалентного кобальта характерно наличие парамагнитных свойств, а для соединений трехвалентного кобальта — диамагнитных.

Приводим опытные значения магнитных моментов (табл. 9) для ряда комплексных соединений двух- и трехвалентного кобальта [71, 213, 215].

Т а б л и ц а 9

Магнитные моменты для некоторых комплексных соединений кобальта

Формула	$\mu$	Формула	$\mu$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0,00	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	4,96
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	0,00	$[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_2$	3,82
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0,00	$[\text{Co}(\text{Dyp})_3]\text{Cl}_2$	4,85
$[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,00	$[\text{Co}(\text{bzN}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,00	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$	0,00		

В табл. 10 приведены значения магнитной восприимчивости для аминоксоединений трехвалентного кобальта, полученные В. И. Беловой и Я. К. Сыркиным [75].

На основании данных, приведенных в табл. 10, можно сделать такие выводы: соединения с шестью молекулами аммиака

Т а б л и ц а 10

Магнитная восприимчивость некоторых соединений кобальта

Формула соединения	Магнитная восприимчивость
	$\chi_{\text{моле}} \cdot 10^6$
а) Гексаммины	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	—87,7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	—73,6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$	—49,1
$[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—175,0
$[\text{CoEn}_3]\text{KCl}_3$	—137,2
$[\text{CoEn}_3](\text{NO}_3)_3$	—124,6

Формула соединения	Магнитная восприимчивость
	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^6$
<b>б) Пентаммины</b>	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	—63,7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$	—43,6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}(\text{OH})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—45,3
<b>в) Тетраммины</b>	
цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	—36,8
транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	—35,4
цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—97,0
цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	—34,8
транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	—34,8
<b>г) Триаммины</b>	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	+ 6,8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$	+28,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$	— 2,6
<b>д) Диаммины</b>	
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	— 6,8
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	—15,8

и тремя молекулами этилендиамина во внутренней сфере — это типичные диамагнитные вещества. При переходе от гексаминов к пента-, тетра-, три- и диамминам диамагнитная восприимчивость падает. В некоторых случаях наблюдается слабый парамагнетизм.

Уменьшение диамагнетизма связано с увеличением во внутренней сфере электроотрицательных групп ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Авторы доказывают это расчетным путем. В основу кладется положение, доказанное авторами на комплексных соединениях платины [73], что диамагнитная восприимчивость (ДВ) комплексных соединений может быть представлена в виде суммы ДВ отдельных связей кобальта с внутрисферными заместителями и ДВ внешнесферных ионов.

Для нахождения ДВ связей кобальта с аминами из значений для молекулярной восприимчивости гексаминов вычитаются значения ДВ трех внешнесферных ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2$  соответственно):

$$\begin{aligned}\text{ДВ } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} &= -87,7 - 3(-23,4) = -17,5 \cdot 10^{-6} \\ \gg [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} &= -73,6 - 3(-18,9) = -16,9 \cdot 10^{-6} \\ \gg [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} &= -49,1 - 3(-10,3) = -18,2 \cdot 10^{-6} \\ \gg [\text{CoEn}_3]^{3+} &= -137,2 - 3(-23,4) = -67,0 \cdot 10^{-6} \\ \gg [\text{CoEn}_3]^{3+} &= -124,6 - 3(-18,9) = -67,9 \cdot 10^{-6}\end{aligned}$$

Таким образом, значения ДВ для гексаминовых катионов, найденные из различных соединений, удовлетворительно совпадают<sup>1</sup>.

## § 9. Исследование спектров поглощения

Развитие проблемы соотношения между химическим строением и светопоглощением веществ — обширная область химии и, в частности, химии комплексных соединений. Но область исследования спектров поглощения значительно шире. Используя этот метод, можно установить относительную устойчивость комплексного иона, его состав, механизм образования соединения, характер связи<sup>2</sup>.

Кришнамурти [217] показал, что зависимости между константами устойчивости (К) хелатов металлов и их спектрами поглощения можно придать линейный характер

$$\lg K = a + b\Delta\tilde{\nu},$$

где  $\Delta\tilde{\nu}$  — разность значений волновых чисел для максимумов поглощения двух комплексов (см. рис. 14).

Мы рассмотрим в этой главе светопоглощение ультрафиолетовых, видимых и инфракрасных лучей спектра в связи с химическим строением комплексных соединений.

Область ультрафиолетовых лучей граничит с областью рентгеновских и видимых лучей. Ультрафиолетовые лучи можно

<sup>1</sup> Диамагнитные восприимчивости для указанных анионов позаимствованы из работы Трю [216].

<sup>2</sup> Для указания положения абсорбционных полос на кривых поглощения из практических соображений пользуются различными единицами. В ультрафиолетовой и видимой областях используют длину волны  $\lambda$ , выражаемую в миллимикронах или ангстремах  $\text{\AA}$  ( $1 \text{ мк} = 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ см}$ ). В инфракрасной области используют волновые числа  $\nu^1 = \frac{1}{\lambda} \text{ см}^{-1}$ , иногда вместо волнового числа применяется понятие «частота излучения»:  $\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ сек}^{-1}$  ( $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ ).

получить в результате излучения: 1) накаливаемых твердых тел и 2) газов или паров, возбужденных в электрическом разряде.

Источниками излучения в первом случае являются лампы накаливания, во втором — ртутная газоразрядная лампа.

Область инфракрасных лучей граничит с областью видимых лучей и радиоволн. Различают коротковолновые, средневолновые и длинноволновые инфракрасные лучи.

Обычными источниками получения инфракрасных лучей являются нагретые тела. Так, применяются стержни из тугоплавких окислов (Zr, Th, Ce, стержни Нернста) или же карбид кремния, нагреваемые с помощью электрического тока до  $\sim 1500^\circ$ . В советской модели спектрографа ИКС-14 применен силитовый стержень.

Инфракрасные лучи можно получить и при электрическом разряде в газах.

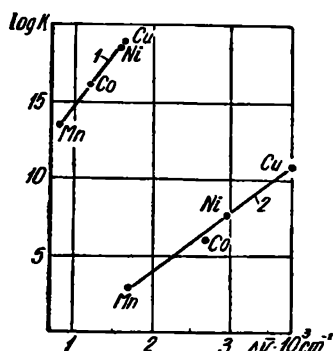


Рис. 14. График зависимости  $\lg K - \Delta \tilde{\nu}$ .

спектры поглощения большинства комплексных соединений в области длин волн, находящихся между 700 и 200 мкм, имеют три полосы абсорбции.

О природе первой полосы (видимая область или на грани с ультрафиолетовой) существуют противоречивые мнения. По данным одних исследователей [218, 219], она обусловлена природой лигандов и связана со степенью устойчивости комплексного соединения. Другие авторы [220, 221] полагают, что возникновение первой полосы следует отнести за счет электронных возбуждений в незаполненной оболочке центрального иона, присущей элементам переходных групп. Третья группа исследователей [222, 223] считает, что первая полоса обусловлена природой как центрального иона, так и лигандов.

Возникновение, положение и интенсивность второй полосы связаны с электронами, принимающими участие в координационной связи. Третья полоса появляется тогда, когда в комплексном соединении имеется пара лигандов в виде ацидогрупп в транс-положении.

Некоторые разобранные ниже работы дают представление о том, как связывается строение комплексных соединений с их спектральной характеристикой [88].

А. В. Бабаева [224]<sup>1</sup>, исследуя спектры поглощения комплексных соединений  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ ;  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ ;  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ;  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области длин волн от 600 до 220 мкм, установила для всех соединений три полосы абсорбции.

Автор приходит к выводу, что положение полос поглощения определяется природой центрального атома: его атомным номером и зарядом. Так, комплексы, образованные ионами металлов, которые находятся в одном и том же ряду периодической системы, но отличаются большим атомным номером, характеризуются наличием полосы поглощения в области невысоких длин волн. Автор полагает, что это явление находится в связи с разными величинами энергий перехода  $d$ -электронов.

В другой работе Бабаева [225] исследовала влияние на характер спектра поглощения в ультрафиолетовой области числа и положения аминогрупп во внутренней сфере и природы и числа ацидолигандов.

В табл. 11 указаны положения максимумов полос поглощения для различных комплексных соединений платины. Из данных таблицы видно, что тетрааммин  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$  имеет в ультрафиолетовой области только одну характерную полосу поглощения с максимумом при 290 мкм, которая практически не зависит ни от числа, ни от природы лигандов во всех родственных соединениях. С замещением аммиака увеличивается число полос поглощения. Так, для соединений, содержащих анионы с донорной функцией, у азота появляется максимум в интервале 256—267 мкм. Последовательное замещение аминогруппы на ацидогруппу приводит

Таблица 11

Положение максимума полосы поглощения для комплексных соединений платины

Объект исследования	Положение максимума полос, мкм			
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	—	—	290	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	—	335	281	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{Cl}$	—	335	282	256
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{-цис}$	← 442	333	288	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_3)]\text{K}$	← 450	334	280	—
$[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$	← 453	340	282	—
$[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]\text{K}_2$	← 450	332	287	267
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$	← 453	335	284	264
$[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$	← 453	334	289	—

к появлению еще одной полосы поглощения с максимумом между 335—340 мкм. Наконец, с определенного момента дальнейшее

<sup>1</sup> См. также [87].

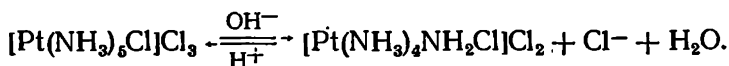
последовательное замещение аммиака вызывает появление максимума поглощения при 450 м.мк.

Киш [226] при исследовании комплексных соединений кобальта установил, что некоторые лиганды имеют свои характерные полосы поглощения.

$\lambda$ макс. лиганда в свободном состоянии, м.мк	$\lambda$ макс. лиганда в свободном состоянии, м.мк
$\text{NO}_2^-$ 366	$\text{SCN}^-$ 215
$\text{NO}_3^-$ 302	$\text{CN}^-$ 220
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 216	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 250
$\text{SO}_3^{2-}$ 300	

Эти полосы проявляются при вхождении лиганда в комплекс в неизменном виде либо несколько смещенными. Он же показал, что при замене во внутренней сфере комплекса одних лигандов другими, близкими по характеру (например, при замене  $\text{NH}_3$  на  $\text{En}$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ), кривая поглощения испытывает значительно меньшие изменения, чем в тех случаях, когда заменяющиеся лиганды отличны по химическому характеру (например, при замене  $\text{NH}_3$  на  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и т. д.).

Иногда анализ спектров поглощения по ходу какого-либо процесса позволяет судить о его механизме. Так, А. А. Гринберг [227] заметил, что при подщелачивании  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  наступает резкое изменение окраски, обратимо восстанавливающейся при подкислении. Эти факты указывают следующий механизм превращения аминок комплексов в амидосоединения:



Такую систему Гринберг рассматривает как модель неорганического индикатора.

\* \* \*

Если в основе видимого и ультрафиолетового излучения лежат частоты электронных переходов, то колебания в инфракрасной части спектра возбуждаются атомными группами молекулы и вращением самой молекулы [82—86, 267—271]. Для простейшего случая — двухатомной молекулы PQ это движение можно уподобить растяжению и сжатию по связи P—Q. В более сложных молекулах разнообразие видов колебаний возрастает.

Связь в простой молекуле можно представить как пружину. Если один конец пружины укрепить за неподвижный крючок и, приделав к другому шарик, растянуть пружину, то сила  $f$ , стре-

мящаяся вернуть шарик в положение равновесия, будет пропорциональна смещению  $x$ :

$$f = (-k) x.$$

Величина  $k$  называется силовой постоянной (размерность —  $\text{дин/см}$ ). Если отпустить пружину, шарик придет в колебательное движение, а частота этого колебания будет зависеть от силовой постоянной и массы шарика.

Частота света, вызывающая переход молекулы из одного колебательного состояния в другое, лежит в инфракрасной области

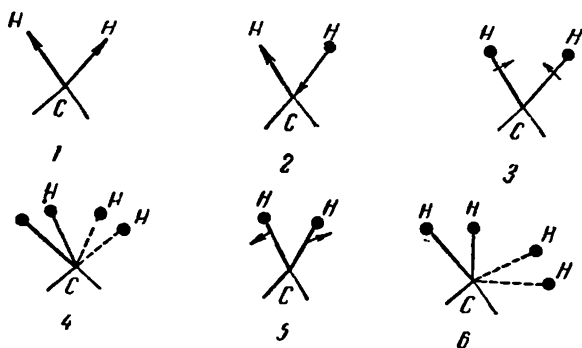


Рис. 15. Типы колебаний атомов в молекуле:  
1— симметричное; 2— асимметричное; 3— ножничное; 4—  
вращательное; 5— крутильное; 6— маятниковое.

спектра. Область длин волн, относящихся к инфракрасной спектроскопии, находится в пределах от 4000 до  $625 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры являются функцией силового поля молекулы, которая соответствует ее строению.

Как мы уже указывали, в молекуле возможны различные колебания. Они могут быть симметричные и асимметричные, но этим не ограничивается разнообразие колебаний. Уже в трехатомной частице, как видно из рис. 15, количество их велико.

Различают два основных типа колебаний: а) валентные, частоты которых обозначаются символом  $\nu$ , и б) деформационные, частоты которых обозначаются символом  $\delta$ . Из приведенных на рис. 15 первые два вида колебаний являются валентными, а остальные — деформационными.

В табл. 12 представлены колебательные частоты некоторых гексамминовых комплексов, а на рис. 16 — инфракрасные спектры этих соединений.

Т а б л и ц а 12

Колебательные частоты типичных аминоккомплексов.  $\text{см}^{-1}$  [270]

Соединение	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_d(\text{NH}_3^*)$	$\delta_s(\text{NH}_3^{**})$	$\rho_r(\text{NH}_3^{***})$
$\text{NH}_3$	3414, 3336	1628	950	—
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	3397, 3312	1618	1236	(620)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	3330, 3280	1622	1334	718
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	3320, 3240	1630	1352	803
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	3290, 3200	1618	—	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	3150	1590	1323	792
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	3120	1578	1318	797
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3070	1603	1325	818

Примечание:  $^*\delta_d$  — частоты вырожденного деформационного колебания;  $^{**}\delta_s$  — деформационные симметричные колебания;  $^{***}\rho_r$  — частоты маятниковых колебания.

Данные, приведенные в таблице, позволяют сделать некоторые выводы:

а) замена аниона отражается на частотах валентных колебаний;

б) наличие водородной связи между внутрисферными амминными ионами и галогенидионами ослабляет связь, и в результате происходит смещение полосы в сторону более низких частот;

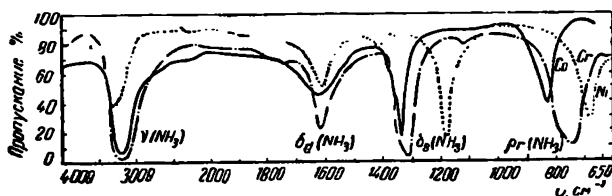


Рис. 16. Инфракрасные спектры гексаамминовых комплексов: —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ; — — —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ; .....  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

в) наличие той же связи в совокупности с явлением координации приводит к сдвигу полос деформационных колебаний;

г) с явлением координации особенно связана частота валентного колебания  $\text{M} - \text{N}$ .

Спектр многоатомной молекулы состоит из большого числа полос, что связано со свойствами отдельных групп молекулы.

Иногда можно судить о координационной емкости лиганда. Во всех случаях следует детально изучить соответствующие спектры — характеристические частоты полос поглощения и их интенсивности. Так, исследование ИК-спектра комплексов цинка и кадмия с аминопиридином и винилпиридином [272] показало, что лиганды являются монодентатными с координацией через атом азота пиридинового кольца.



Таким образом, с помощью инфракрасных спектров можно решать, через какой атом сложный лиганд связан с центральным атомом, каковы другие детали строения комплекса, а также каковы различия между геометрическими изомерами.

В приборах для измерения инфракрасных спектров имеются такие основные элементы: источник излучения, монохроматор, который диспергирует это излучение и затем выделяет узкий интервал частот. Энергия излучения измеряется приемником. Последний преобразует полученную энергию в электрический сигнал, обычно усиливаемый и регистрируемый записывающим устройством.

Бабаева с сотрудниками [228], исследуя инфракрасные спектры поглощения кристаллических комплексных соединений трехвалентного иридия и двухвалентной платины, содержащих сульфитогруппы, пришла к заключению, что связь металла с лигандом осуществляется через атом серы, а не через атом кислорода. Основанием для этого вывода послужило: 1) установление количества частот в спектрах поглощения (количество их разное для структуры  $M-SO_3$  и  $M-OSO_2$ ) и 2) сравнение всех частот валентных колебаний связей  $SO$  с колебаниями связей в некоординированном сульфит-ионе. Структуре  $M-SO_3$  со связью  $M-S$  соответствует увеличение всех частот валентных колебаний связей  $SO$  по сравнению с некоординированным сульфит-ионом.

Фост и Куальяно [229] показали, что спектры поглощения в инфракрасной области кристаллических цис- и транс-динитротетрамминкобальтихлоридов отличаются один от другого.

Используя такие же приемы (определение количества частот) при исследовании инфракрасных спектров комплексных соединений, Дуайер пришел к выводу [230], что для пентакарбонила железа наиболее вероятно тетрагональная пирамидальная модель (а не тригональная бипирамида, как предполагалось раньше). Этот вывод подтверждается результатами измерений дипольных моментов.

В заключение упомянем еще работу М. В. Ахмановой и Г. Е. Курильчиковой, исследовавших инфракрасные спектры поглощения малоизученных гидроксофтороборных комплексов калия и натрия [231]. В результате сравнения полученных данных с результатами исследования строения подобных соединений авторы качественно установили существование в комплексах  $K_3B_3O_3F_6$ ,  $K_2B_3O_3F_4OH$  и  $Na_3B_3O_3F_6$  циклических образований типа боксольного кольца. Спектры получены для веществ в твердом состоянии.

## § 10. Другие методы исследования

Заслуживает внимания исследование кислотных и основных свойств комплексных соединений. Еще в 1930 г. А. А. Гринберг

и Г. П. Фаерман [76, 232]<sup>1</sup> установили ряд закономерностей, связывающих кислотные и основные свойства амидных и аммиачных соединений четырехвалентной платины с их составом. В работе было показано влияние природы лиганда на кислотные и основные свойства. Так, кислотность при прочих равных условиях будет расти в направлении:

аммиакаты < аквосоли < биоксалаты.

В этой же работе установлен подобный ряд аммиакатов четырехвалентной платины, откуда вытекает, что накопление аммиака во внутренней сфере усиливает кислотные свойства. Ниже приведены константы кислотной диссоциации аммиакатов четырехвалентной платины:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$
$1,2 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	неэлектролит

Д. И. Рябчиков [233] исследовал влияние геометрической изомерии диаквадиамминоплатинона на силу кислот. Им установлено, что цис-изомер ведет себя как одноосновная кислота, а транс-изомер — как двухосновная. В работе А. А. Гринберга и Х. И. Гильденгершеля [77] показано, что аммиакаты четырехвалентной платины являются многоосновными кислотами, и для ряда соединений ими получены значения последовательных констант диссоциации.

До сих пор считали, что для водных растворов комплексов платины (II) амидореакция не является характерной. Недавно показано, что такие малоосновные амины, как о- и п- нитроанилин, проявляют кислотные свойства в поле центрального атома платины (II). Получены цис-диамины



Оба соединения являются двухосновными кислотами и обладают индикаторными свойствами [273].

Кислотные свойства характеризуются следующими значениями  $\text{pK}$ .

Соединение I —  $\text{pK}_1 = 8,7$ ;  $\text{pK}_2 = 10,6$  (60%-ный водный ацетон)

» II —  $\text{pK}_1 = 7,0$ ;  $\text{pK}_2 = 9,6$  (70%-ный водный ацетон).

В заключение кратко опишем еще один метод, находящий применение в практике исследования координационных соединений. Мы имеем в виду использование меченых атомов для суждения о возможности и характере обмена между свободными и координированными ионами. Ценность этого исследования заключается в том, что оно может пролить свет на характер связи в данном соединении. Так, А. А. Гринберг и Ф. М. Фи-

<sup>1</sup> См. также [78, 79].

линов [80] установили, что в водных растворах  $K_2[PtBr_4]$  и  $K_2[PtBr_6]$ , содержащих  $KBr^*$ , непрерывно идет обмен свободных и координированных ионов брома<sup>1</sup>. При этом в ионе  $[PtBr_4]^{2-}$  обмениваются все четыре брома, а в ионе  $[PtBr_6]^{2-}$  — все шесть. В этом случае связь платина — бром имеет ионный характер.

В другой работе те же авторы показали, что если применять радиоактивную платину в составе  $[Pt^*Cl_6]^{2-}$ , то никакого обмена с платиной  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$  не обнаруживается. Установлено также практически полное отсутствие обмена иридием между  $[Ir^*Cl_6]^{2-}$  и  $[IrPy_2Cl_4]^0$ . Здесь связь металл — азот имеет ковалентный характер.

А. Е. Полесицкий [81] показал, что между иодид-ионом в комплексе  $K_2[HgI_4]$  и свободным ионом иода идет быстрый обмен.

Исследуя оксалатные комплексы хрома и кобальта, Лонг [234] установил, что координированные оксалатогруппы практически не обмениваются с оксалато-ионами, находящимися в растворе, а в оксалатных комплексах железа и алюминия такой обмен протекает относительно быстро.

В первом случае превалирует ковалентный характер связи, а во втором — ионный.

---

<sup>1</sup> Звездочкой обозначен радиоактивный элемент.

## ГЛАВА II

### ПРОПИСИ СИНТЕЗОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### ОБЫЧНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### § 1. Координационные соединения элементов платиновой группы

##### Тетрахлороплатоат калия

(Хлороплатинит калия)



Тетрахлороплатоат калия является исходным продуктом при синтезе многочисленных комплексных соединений платины. Для получения тетрахлороплатоата калия используется метод восстановления гексахлороплатеата калия



Растворимость некоторых гексахлороплатеатов показана на рис. 17.

Выбор восстановителя решает вопрос о сложности и продолжительности отдельных операций, о чистоте и выходе конечного препарата. В качестве восстановителей различными авторами предложены сероводород, полухлористая медь, сернистый газ, цинковая пыль, гипофосфиты, соли щавелевой кислоты и др.

Мы приведем здесь описание метода Л. А. Чугаева, который нашел широкое применение, а также весьма интересных новых способов, опубликованных недавно.

Метод Чугаева [91] сводится к восстановлению  $K_2[PtCl_6]$  оксалатом калия в присутствии катализатора — платиновой черни. Он является несколько измененным и усовершенствованным методом Везе [92]. Последний предложил получать  $K_2[PtCl_4]$  по реакции, соответствующей уравнению



Преимущество способа заключается в возможности точной дозировки количества восстановителя, так как реакция совершается

точно по приведенному выше уравнению. Недостатком способа является то, что для окончания реакций необходимо продолжительное нагревание.

Л. А. Чугаев для ускорения реакции применил катализатор — платиновую чернь.

Одну весовую часть гексахлороплатата калия обливают в колбе 3—4-кратным количеством воды, прибавляют эквивалентное количество оксалата калия и катализатора (1—3% веса взятого в реакцию хлороплатината); нагревают при постоянном помешивании на водяной бане (можно и на голом огне, до кипения). Продолжительность процесса —  $\frac{1}{2}$ —1 час. Выход совершенно чистого продукта близок к теоретическому.

Приготовление платиновой черни является самостоятельной и весьма длительной операцией. Сохранение ее активности требует специальных условий. Все это осложняет метод Чугаева.

Ю. Михелис существенно усовершенствовал метод Чугаева, осуществив синтез без специального приготовления платиновой черни. Он использовал свойство хлороплатината калия [93] при температуре около 120—130° частично восстанавливаться под влиянием спирта до платиновой черни.

Х. И. Гильденгершель и Г. А. Шагисултанова [94] предложили в качестве восстановителя гидразинсульфат  $N_2H_6SO_4$ , применение которого значительно сокращает процесс получения хлороплатинита.

По мнению авторов, процесс восстановления хлороплатината протекает без катализатора по следующей схеме:



Однако А. А. Гринберг [95] показал, что механизм процесса в способе Чугаева и в данном способе один и тот же. Экспериментально доказано, что  $N_2H_6SO_4$  восстанавливает промежуточно образующийся платинит до металлической платины и последняя принимает участие в образовании хлороплатинита из хлороплатината. И в этом случае, как и в способе Михелиса, платиновая чернь не готовится специально, а получается в процессе самого синтеза.

4 г  $K_2[PtCl_6]$  и 0,55 г  $N_2H_6SO_4$  (соответствующее теории количество с 2%-ным избытком) вносят в коническую колбу и

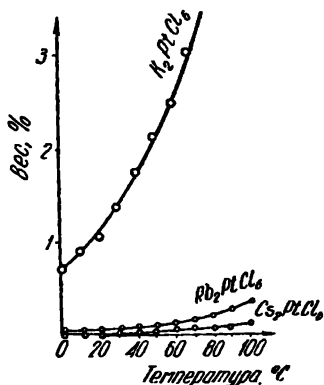


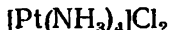
Рис. 17. Кривые растворимости хлороплатинатов калия, рубидия, цезия в воде.

обливают 4-кратным количеством воды (16 г). Смесь нагревают на голом огне, периодически взбалтывая. Через 5 минут после начала нагревания замечается выделение газа, жидкость начинает закипать. А через 10 минут после начала кипения реакция заканчивается и нагревание прекращают. Раствор разбавляют холодной водой до объема, необходимого для растворения образовавшегося хлороплатинита (до 35 мл), и оставляют на полчаса. Образовавшийся в незначительном количестве серовато-зеленый осадок отфильтровывают 2—3 раза через один и тот же плотный фильтр, а прозрачный фильтрат упаривают до объема 6—7 мл. Выделившийся после охлаждения продукт отсасывают, а фильтрат вновь упаривают наполовину. Дополнительное количество платинита, выпавшее после охлаждения, отсасывают вместе с первой порцией вещества. Осадок промывают спиртом, эфиром и сушат при температуре 50—80°. Выход — около 3 г.

Свойства: красные кристаллы, плохо растворимые в воде (0,93 г в 100 мл воды при 16° и 5,3 г в 100 мл воды при 100°), почти нерастворимые в спирте; однако при контакте с последним препарат подвергается восстановлению. Сухая соль и водные растворы ее вполне устойчивы на свету.

#### Тетрамминплатохлорид [96, 97, 98, 99]

(Хлорид 1-го основания Рейзе)

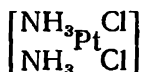


Из ряда методов, описанных в литературе, лучшим нам представляется способ, предложенный Х. И. Гильденгершелем [99].

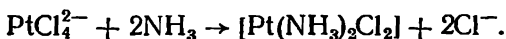
1 г тетрахлороплатоата калия растворяют в 10 мл воды, фильтруют в стакан емкостью 100 мл и ставят на кипящую водяную баню. Через 2—3 минуты к раствору по палочке, которая касается верхней части стенки стакана, медленно приливают 10 мл концентрированного раствора аммиака. При изменении количества исходного  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  меняют и емкость стакана с тем, чтобы общая высота полученного раствора была не больше 13—14 мм. Примерно через 30 минут раствор заметно обесцвечивается, а через 50—60 минут реакция заканчивается. Если при этом образуется незначительное количество соли Магнуса (см. приложение 3), то ее отфильтровывают, а фильтрат упаривают до объема 8—10 мл. Затем стакан снимают с бани, охлаждают и добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 15—20 мл спирта. Эти соотношения соляной кислоты и спирта необходимо соблюдать во избежание осаждения хлористого калия, содержащегося в растворе. После энергичного перемешивания выпадает осадок тетрамина. Последний отсасывают, промывают ледяной водой и спиртом. Выход — 65 % от теории.

Внешний вид: игольчатые бесцветные кристаллы.

Цис-дихлородиамминплатина [100, 101, 118]  
(Соль Пейроне)



1. К насыщенному раствору тетрахлороплатата аммония добавляют постепенно при перемешивании 18 %-ный водный раствор аммиака (2,25M NH<sub>3</sub> на 1 г атом Pt)



При этом уже начинают выпадать первые кристаллы синтезируемого вещества. Для увеличения выхода смесь оставляют еще на 1,5—2 часа.

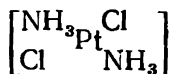
Затем осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и спиртом. Высушивают продукт на воздухе. Для очистки соль растворяют в горячей воде, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты (на 1 г соли ~ 100 мл воды). Раствор отфильтровывают и охлаждают до 40°. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают.

2. 2 г тетрахлороплатата калия растворяют в 20 мл воды, к раствору добавляют 8 мл 20 %-ного раствора ацетата аммония и 2 г хлорида калия (последний добавляют во избежание восстановления продукта реакции). Смесь кипятят 1,5 часа.

При охлаждении из раствора выпадает синтезируемое вещество. Для очистки продукт перекристаллизовывают так же, как описано в предыдущем варианте. Выход — 70—75 % от теоретического.

Внешний вид: кристаллы ярко-желтого цвета.

Транс-дихлородиамминплатина<sup>1</sup> [102]  
(Соль 2-го основания Рейзе)



Синтез этого вещества вначале ведется точно по прописи получения соли 1-го основания Рейзе до отделения соли Магнуса. Упаренный до 8—10 мл фильтрат помещают в коническую колбу, укрепленную на асбестовой сетке, и пропускают в него ток углекислого газа. Через 5 минут после начала пропускания

<sup>1</sup> Значение свободной энтальпии транс-изомера [274] при температурах 200—300° К несколько меньше, чем у цис-изомера, что свидетельствует о большей устойчивости первого соединения.

углекислого газа добавляют 10 мл соляной кислоты, а еще через 5 минут начинают нагревать колбу с раствором. По мере испарения раствора добавляют концентрированную соляную кислоту. Через 1,5—2 часа после начала нагревания, когда объем достигнет 10—15 мл, к раствору добавляют 25—30 мл воды, колбу снимают с горелки и, не прекращая тока углекислого газа, помещают в лед.

После отделения осадка операцию расщепления соляной кислотой повторяют еще раз. Осадок отсасывают, промывают 2—3 порциями ледяной воды, спиртом и эфиром. Выход ~70%.

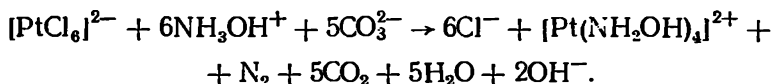
Свойства: кристаллический осадок бледно-желтого цвета. Менее растворимое вещество, чем соответствующее цис-соединение.

### Тетрагидроксиламинплатогидрат<sup>1</sup> [107]

(Основание Александра)



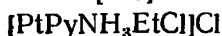
К раствору 1,5 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  в 10—15 мл воды прибавляют 12 мл 0,5 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . К смеси, нагреваемой на кипящей водяной бане, добавляют понемногу при размешивании 0,7 г хлороплатината калия. Восстановление протекает быстро с образованием бесцветного раствора. Горячий раствор отфильтровывают через бумажный фильтр, избавляясь от следов платины, а затем к горячему фильтрату добавляют еще 15 мл 0,5 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Выпавший белый хлопьевидный осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр и промывают ледяной водой (до отрицательной реакции на ион  $\text{Cl}^-$ ), спиртом и эфиром. Вещество высушивают при температуре 40—50° в сушильном шкафу.

Внешний вид: мелкокристаллический осадок чуть серого цвета.

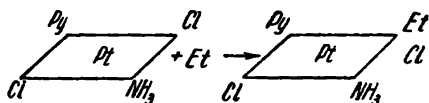
### Хлороэтиламинпиридинаминплатохлорид [110]



Нагревают водную взвесь из 1 г дихлоропиридинаминплатины  $[\text{PtPyNH}_3\text{Cl}_2]$  с 0,5 мл 50%-ного раствора этиламина. Реакция протекает по уравнению

<sup>1</sup> А. И. Стеценко предложил новый метод получения основания из гексаклороплатеата калия путем восстановления его избытком солянокислого гидроксиламина в щелочной среде. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1769 (1961).





Если после охлаждения раствор становится мутным, его необходимо профильтровать. Раствор упаривают при 50—60° (лучше при комнатной температуре под вакуумом), в результате образуется густая сиропообразная масса. После обработки этой массы эфиром получается белый порошок. Полученное вещество осторожно высушивают в сушильном шкафу.

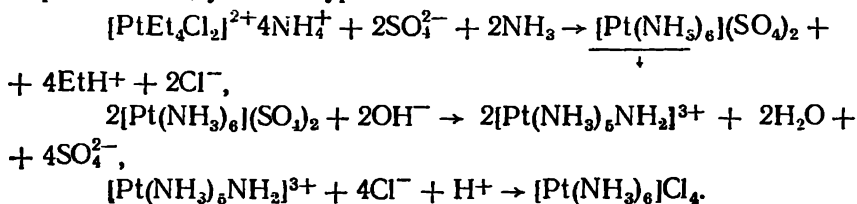
Свойства: вещество хорошо растворяется в воде. При действии на раствор соли хлороплатинита калия или аммония выпадает розовый осадок хлороплатинита  $[\text{PtPyNH}_3\text{EtCl}]_2[\text{PtCl}_4]$ .

### Гексамминплатехлорид



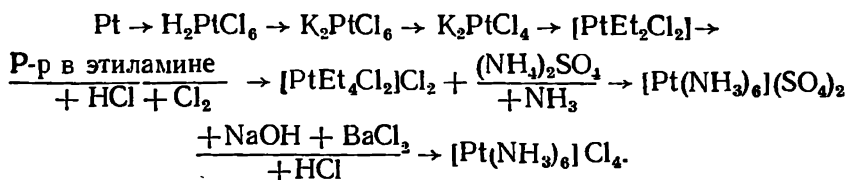
Из приведенных в литературе методов получения этого соединения [111, 112, 113, 114, 115, 116] мы опишем только два, ибо они выгодно отличаются от остальных.

1. Способ А. А. Гринберга и Х. И. Гильденгершеля [114] заключается в действии аммиака и избытка сернокислого аммония на этиламинный аналог соли Гро. В этом случае происходит вытеснение из внутренней сферы этиламина аммиаком в присутствии сульфата аммония. Все этапы синтеза могут быть выражены следующими уравнениями:

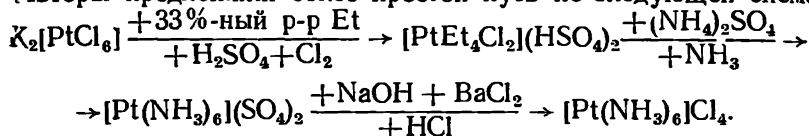


Если к водному раствору  $[\text{PtEt}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  добавить твердый сульфат аммония, то выпадает светло-желтый осадок, который после добавления аммиака и непродолжительного нагревания превращается в белый кристаллический осадок, близкий по составу к соединению, соответствующему формуле  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_4)_2$ . Для его очистки и перевода в определенный хлорид к осадку, взмученному в воде, добавляют NaOH для перевода в раствор. Затем к раствору добавляют  $\text{BaCl}_2$ , и выпавший осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывают. К фильтрату добавляют соляной кислоты и получают соединение, соответствующее формуле  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ .

Учитывая и получение  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ , весь ход синтеза можно представить схемой



Авторы предложили более простой путь по следующей схеме:



а)  $[\text{PtEt}_4\text{Cl}_2](\text{HSO}_4)_2$ . К 1,5 г гексахлороплатеата калия прибавляют 30 мл 33%-ного раствора этиламина и 5—10 мл воды. Смесь нагревают на электрической плитке до полного растворения (15—20 минут). Образующийся желтый раствор упаривают до небольшого объема (7—10 мл) и фильтруют. Фильтрат подкисляют 5—7 мл концентрированной серной кислоты. В подкисленный раствор пропускают хлор (40—45 минут). Уже через 5 минут начинает образовываться осадок светло-желтого цвета. После получасового стояния полученный осадок отфильтровывают на воронке Гирша, тщательно отсасывают от кислоты, промывают маленькими порциями спирта (не водой), эфира и сушат при 95—100°. Выход — от 0,85 до 0,95 г.

б) Промежуточное соединение, приблизительно соответствующее формуле  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_4)_2$ . 0,9 г дихлоротетраэтиламинплатеби-сульфата растворяют в 10 мл воды и добавляют постепенно на холоду 3 г сульфата аммония. При этом выпадает светло-желтый осадок. К смеси приливают 10 мл концентрированного аммиака, и раствор кипятят в течение 10—15 минут. Лучше после этого добавить 5—7 мл концентрированного аммиака и прокипятить еще 5—10 минут. Осадок после охлаждения отфильтровывают (трудно фильтруется), промывают водой, спиртом и эфиром. Выход  $\approx 0,35$  г.

в)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ . К навеске гексаминплатесульфата добавляют 8—10 мл воды. К взвеси приливают по каплям 30%-ный раствор едкого натрия до растворения и фильтруют. Берут точную навеску  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из расчета на 40%  $\text{SO}_4^{2-}$  в исходном веществе и растворяют в 4—5 мл воды. Оба раствора нагревают почти до кипения, после чего второй раствор по каплям добавляют к первому. Через 1—1,5 часа раствор отфильтровывают от осадка сульфата бария на воронке Гирша, и к нему добавляют избыток концентрированной соляной кислоты. Выпадает гексаминхлорид, который отсасывают от избытка кислоты, промывают спиртом и эфиром до отсутствия кислой реакции. Выход  $\approx 0,25$  г на 0,35 г сульфата гексаммина.

2. В 1955 г. В. Г. Тронеv и М. Е. Шумилина предложили способ получения гексамминплатехлорида путем действия аммиака под давлением 6—8 *атм* на сухой гексахлороплатеат аммония. Выход составляет 90—100%. Интересно, что при воздействии газообразного аммиака под давлением на сухие пентамины платины с целью замещения последнего атома хлора не были получены положительные результаты.

Навеска гексахлороплатеата аммония от 1 до 10 г в пробирке помещается в автоклав емкостью 50—100 мл и выдерживается при комнатной температуре под давлением аммиака в 6—8 *атм* в течение 12 часов. После выпуска аммиака из автоклава в пробирке находится бледно-желтый продукт, соответствующий по составу амидопентамминхлориду:



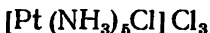
Для получения гексаммиаката смесь амидопентамминхлорида с хлористым аммонием растворяют в воде, отфильтровывают муть (продукты гидролиза) и добавкой соответствующих кислот осаждают из раствора гексаммиакат. Осадок отсасывают и промывают спиртом и эфиром до отсутствия кислой реакции. В случае получения гексамминхлорида (или нитрата) выход составляет 90—95%, а гексамминсульфата — до 100%.

Внешний вид: белоснежный кристаллический осадок.

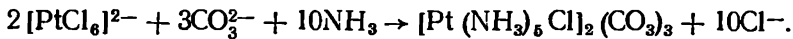
#### Хлоропентамминплатехлорид

(Соль Чугаева)

[113, 118]



*Карбонатный способ.* В колбу с притертой пробкой всыпают 2 г гексахлороплатеата аммония и 3 г карбоната аммония. Хорошо перемешав порошки, приливают в колбу 20 мл 20%-ного водного раствора аммиака, закрывают колбу и оставляют при комнатной температуре на свету в течение 12—14 дней, периодически взбалтывая. Из раствора выпадает бесцветный осадок, а желтый раствор обесцвечивается (признак окончания реакции)



После полного обесцвечивания раствора отфильтровывают осадок, промывают его холодной водой и растворяют в разбавленной (20—25%-ной) уксусной кислоте. Раствор отфильтровывают, и к нему добавляют в избытке концентрированную соляную кислоту. Выпавший белый осадок и есть хлоропентаммин-платехлорид. Его отфильтровывают, растворяют при слабом нагревании в воде и снова осаждают избытком соляной кислоты. Полученный осадок снова отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

**Фосфатный способ.** Смесь из 1,5 г гексахлороплатеата аммония и 3 г кристаллического динатрийфосфата помещают в круглодонную колбу, затем добавляют 30 мл 30%-ного водного раствора аммиака и 45 мл воды, и нагревают смесь на голом огне почти до кипения при постоянном взбалтывании. Весьма быстро почти вся смесь переходит в раствор, а желтая окраска раствора начинает постепенно светлеть. Одновременно выпадает белый осадок, количество которого со временем увеличивается. Как и в предыдущем опыте, полное обесцвечивание раствора является признаком конца реакции. Образовавшийся осадок  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4$  горячим фильтруют через воронку Бюхнера, промывают водой и высушивают на воздухе. Для получения хлоропентамминплатехлорида осадок растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, раствор отфильтровывают и обрабатывают концентрированной соляной кислотой в избытке. Выпавший осадок хлоропентамминплатехлорида для очистки растворяют в теплой воде и вновь осаждают избытком концентрированной соляной кислоты. Осадок отсасывают, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

Для более полной очистки в первом и во втором случаях продукт растворяют в воде, осаждают избытком аммиака. При этом получается новое соединение  $[\text{Pt}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Осадок фильтруют, промывают ледяной водой, затем растворяют в разбавленной уксусной кислоте и осаждают избытком концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок перекристаллизовывают из горячей воды подкисленной соляной кислотой.

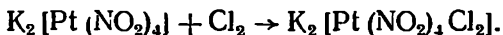
Свойства: кристаллический осадок белого цвета в виде иголок или мелких призм. Легко растворим в воде. В сухом состоянии постепенно разлагается и переходит частично в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

Цис- и транс-дихлоротетранитроплатеаты калия [119]



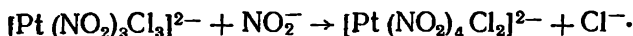
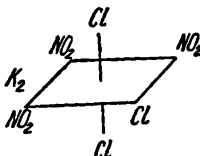
(Изомерия ацидокомплексных соединений  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ )

**Транс-дихлоротетранитроплатеат калия.** В концентрированный раствор соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  пропускают ток хлора:



Через 2—3 минуты из раствора начинает выпадать кристаллический желтый осадок соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ . Для увеличения выхода окисление рекомендуется проводить в присутствии небольшого количества хлористого калия.

*Цис-дихлоротетранитроплатеат калия.* Получение соединения основано на реакции действия нитрита натрия на ребровый изомер тринитротрихлороплатеата калия:



К взвеси  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$  в небольшом объеме воды добавляют 100 %-ный избыток (по сравнению с рассчитанным) концентрированного раствора нитрита натрия. Смесь оставляют при комнатной температуре и периодически перемешивают в течение 7—8 суток. За это время состав твердой фазы меняется, и соль  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$  полностью превращается в  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ . Свойства изомерных дихлоротетранитроплатеатов калия приведены в табл. 13.

Таблица 13

Свойства изомеров дихлоротетранитроплатеатов калия

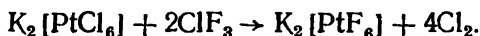
Свойства кристаллов	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{K}_2 \text{ NO}_2 \text{ Pt NO}_2 \\ \text{NO}_2 \text{ NO}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$ транс-изомер	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{K}_2 \text{ NO}_2 \text{ Pt Cl} \\ \text{NO}_2 \text{ NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array}$ цис-изомер
Форма и цвет . . . . .	Светло-желтые призмы	Светло-желтые призмы
Показатели преломления	$N_g = 1,766$ $N_m = 1,730$ $N_p = 1,716$	$N_g = 1,810$ $N_m = 1,752$ $N_p = 1,724$
Плотность . . . . .	3,140	3,156
Растворимость в воде при температуре 25°	3,10%	1,30%
Молекулярная электропроводность . . . . .	Растет во времени	Постоянна во времени
С нитритом натрия . . . . .	Образует $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_5\text{Cl}]$	Не реагирует

### Гексафтороплатеат калия [120]



Существует ряд методов получения комплексных фторидов четырехвалентной платины. Опишем один из них.

Получение  $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$  основано на реакции, выраженной уравнением



Навеску гексахлороплатеата калия помещают в никелевую лодочку и вставляют в кварцевую трубку. Пропускают ток

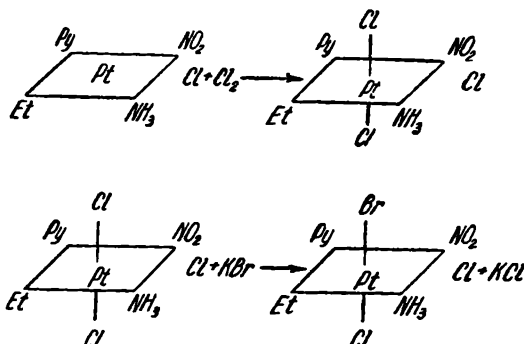
трифторида хлора при температуре 500°. За превращением можно наблюдать по посветлению продукта и выделению хлора. Процесс заканчивается приблизительно за 1,5 часа при навеске 15 г исходного препарата. Лодочку извлекают из кварцевой трубки после ее охлаждения.

Внешний вид: лимонно-желтые кристаллы.

### Бромохлоронитроэтиламинпиридинамин- платехлорид [110]



Синтез осуществляется двумя последовательными этапами, которые можно представить следующими уравнениями:



1. При окислении раствор из бесцветного становится желтым (иногда в нем появляется осадок). При упаривании раствора выделяется желтое кристаллическое вещество, состав которого соответствует формуле  $[\text{PtPyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Вещество содержит кристаллизационную воду, которую оно постепенно теряет при высушивании.

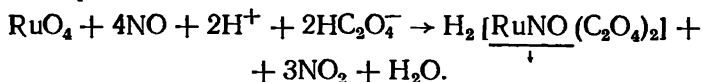
2. Определенную навеску  $[\text{PtPyNH}_3\text{EtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  растворяют в воде и нагревают с рассчитанным количеством бромистого калия на водяной бане в течение трех часов. Раствор из светло-желтого становится ярко-желтым. Раствор выпаривают, а выделившийся ярко-желтый осадок отфильтровывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Высушивают вещество сначала на воздухе, затем в эксикаторе.

Свойства: ярко-желтый кристаллический порошок, который плавится в открытом капилляре при 220°. Растворимость — 0,013 г в 100 г раствора.

### Оксалатонитрозорутениевая кислота<sup>1</sup> [122] $\text{H}_2[\text{RuNO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

<sup>1</sup> О характере связи в нитрозильных соединениях рутения см. [123].

Пропускают одновременно токи газообразных  $\text{RuO}_4$  и  $\text{NO}$  в 10%-ный раствор щавелевой кислоты. Уравнение процесса может быть представлено в таком виде:



Полученный раствор, окрашенный в малиново-красный цвет, упаривают на водяной бане досуха, а сухой остаток обрабатывают ацетоном, чтобы избавиться от избытка свободной щавелевой кислоты, и нагревают до  $150^\circ$  для удаления сублимацией ее остатков.

Свойства: вещество кирпично-красного цвета, хорошо растворимо в воде при нагревании и может быть перекристаллизовано из  $\text{HCl}$ . При этом образуется продукт  $\text{H}_2 [\text{RuNO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### Пентахлоромоноамминродиат аммония [124]



1 г  $\text{Na}_3 [\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 10 мл воды, к раствору добавляют 2 г хлорида аммония, и смесь нагревают до растворения осадка. К полученному раствору прибавляют чуть превышающее потребное по теории количество свежеприготовленного 20%-ного титрованного раствора уксусноаммониевой соли, смесь нагревают до слабого кипения при энергичном взбалтывании. Через несколько минут на дне появляются кристаллы, количество которых при дальнейшем кипячении увеличивается. Нагревание прекращают, когда количество осадка заметно не увеличивается. Полученные после охлаждения кристаллы отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают 2,5%-ным раствором хлорида аммония и спиртом. Выход соли—60—65% от теории.

Свойства: блестящие кирпично-коричневого цвета кристаллы. Соль малостойка в водном растворе. Гидролиз идет легко при обычной температуре. Соль довольно мало растворима в холодной воде. Из свежеприготовленного насыщенного на холоду раствора соль может быть выделена прибавлением  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Путем обменного разложения с хлоридом калия получается  $\text{K}_2 [\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$ .

#### Дихлородиамминпалладий [126]



К разбавленному раствору  $\text{PdCl}_2$  добавляют в небольшом избытке аммиак.

Выпадает темно-красный осадок, называемый солью Вокелэна. Он соответствует по составу формуле  $[\text{Pd} (\text{NH}_3)_4] [\text{PdCl}_4]$ .

При кипячении этой соли с водой большая часть ее растворяется и при охлаждении выпадает кристаллический осадок, представляющий транс- $[\text{Pd} (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

Внешний вид: желтые октаэдрические кристаллы.

Пентахлоромоноамминридиат аммония [117]  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$

Растворяют при нагревании 1,0 г  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  и 2,0 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 20 мл воды: к полученному раствору добавляют 0,72 мл 20 %-ного раствора ацетата аммония. Смесь слегка кипятят на электрической плитке. Скоро начинают выделяться кристаллы моноаммина. Примерно через полчаса смесь снимают с огня и оставляют охлаждаться.

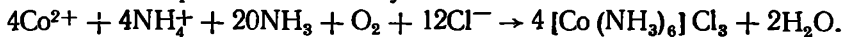
Осадок фильтруют, промывают 1—2 раза 5 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а затем спиртом. Выход — 0,35 г.

Внешний вид: кристаллы оливкового цвета.

## § 2. Координационные соединения кобальта

Гексамминкобальтихлорид  
(Лутеохлорид [128])  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Из описанных в литературе способов получения этой соли чаще всего применяется следующий:



Реакция протекает с участием катализатора (активированный животный уголь)<sup>1</sup>. Весьма важно также иметь в системе значительный избыток соли аммония, что сдвигает реакцию вправо.

К 20 мл воды добавляют 24 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 16 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и взбалтывают почти до полного растворения этих солей. К смеси добавляют 0,4 г активированного животного угля и 50 мл 25 %-ного раствора аммиака. Затем окисляют смесь путем продувания воздуха, пока красный раствор не изменит окраску на желто-бурую (2—3 часа)<sup>2</sup>. Выпавший осадок  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  вместе с активированным углем отфильтровывают на воронке Бюхнера и на фильтре растворяют нагретым раствором 1—2 %-ной соляной кислоты. Затем чистый препарат осаждают, добавляя к фильтрату 40 мл концентрированной соляной кислоты, и медленно охлаждают до 0°. Отфильтровав осадок, его промывают спиртом и высушивают при 80—100°. Выход — 80—85 %.

Внешний вид: винно-красные или буро-оранжевые кристаллы.

Приводим данные Петтерсена [129] по определению молекулярного веса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  в водной среде криоскопическим методом (табл. 14).

<sup>1</sup> Мысль использовать в качестве катализатора уголь принадлежит Шварцу и Кренигу. R. Schwarz, W. Krönig. Ber., 56, 208 (1923).

<sup>2</sup> Барботаж воздуха не должен быть слишком сильным. В случае ухода части аммиака красный цвет раствора не переходит в желтый. Тогда добавляют немного концентрированного раствора аммиака.



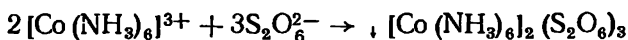
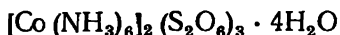
Таблица 14  
Криоскопические данные Петтерсена

Содержание соли, %	$\Delta t$	$M$
0,931	0,210	199
1,609	0,350	207
3,191	0,625	233
4,354	0,790	249

В литературе приведен [130] быстрый метод получения этой же соли.

Растворяют 11 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в минимальном количестве воды и добавляют 23 мл 25%-ного раствора аммиака, 7,4 г хлорида аммония и 1 г растертого активированного угля<sup>1</sup>. Смесь хорошо взбалтывают, и при охлаждении добавляют к ней маленькими порциями 4 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Для разложения избытка пергидроля все это оставляют стоять при комнатной температуре или нагревают 5 минут на водяной бане. Затем раствор нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, охлаждают его, и отфильтровывают на воронке Бюхнера уголь и кристаллы гексаммина. Смесь на фильтре промывают теплой водой, содержащей несколько капель соляной кислоты. Фильтрат нагревают до 80° и добавляют концентрированной соляной кислоты, пока не появится стойкая муть. Все это медленно охлаждают, осадок гексаммина фильтруют и промывают спиртом.

## Гексамминкобальтдитионат [135]

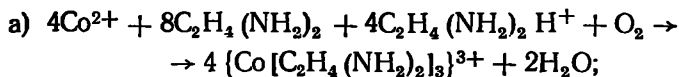


Смешивают водный раствор лутеохлорида с дитионатом аммония и перекристаллизовывают выпавший загрязненный  $\text{Cl}^-$ -ионом продукт дважды из воды при добавлении дитионата аммония. Образуются длинные оранжево-красные иголки, свободные от хлора.

<sup>1</sup> Уголь адсорбирует аммиак, создавая повышенное давление аммиака при осуществлении реакции. Для подтверждения автор ссылается на следующий факт: при проведении реакции на холоду получается чистый гексаммин, а при повышенной температуре еще и соединение ацидопентаминного типа.

Свойства: оранжево-красные иглы. Четырехводный кристаллогидрат выделяет две молекулы воды уже при комнатной температуре под вакуумом над  $P_2O_5$ . Остальные две молекулы очень сильно связаны и не освобождаются даже при  $100^\circ$ .

### Триэтилендиаминкобальтихлорид [136]



К раствору 24 г  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  в 75 мл воды добавляют 61 г 30%-ного этилендиамина, частично нейтрализованного 17 мл 6 н. соляной кислоты. Через раствор продувают воздух в течение трех часов. Упаривают раствор до объема 15—20 мл, после чего добавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл этилового спирта. После охлаждения отфильтровывают кристаллы, хорошо промывают их спиртом, эфиром и высушивают в сушильном шкафу.

Выход — 31 г.

Свойства: кристаллы оранжево-желтого цвета в виде игл. Соль устойчива при нагревании до  $200^\circ$ . Хорошо растворима в воде.

### Триэтилендиаминкобальтибромид [126, 137]

Получение рацемата и расщепление его на *d* и *l*  $[CoEn_3] Br_3$ .

*Рацемический триэтилендиаминкобальтибромид*  $[CoEn_3] Br_3 \cdot 3H_2O$ . 10 г  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  окисляют путем многочасового продувания воздуха в 150 г 10%-ного водяного раствора этилендиамина. Образующийся бурый раствор подкисляют соляной кислотой, упаривают его до кристаллизации, растворяют кристаллическую массу в воде и добавляют к раствору немного  $NH_4NO_3$ . В результате этого в осадок выпадает 1,6-дихлородиэтилендиаминкобальтинитрат. Отфильтровав осадок, добавляют к фильтрату  $NaBr$ . При этом выделяется  $[CoEn_3] Br_3 \cdot 3H_2O$  в совершенно чистом виде.

Свойства: желтые иголки. Температура плавления  $271^\circ$ . Растворимость в воде ( $16^\circ$ ) — 4,33 г безводной соли в 100 г раствора.

*d*-Триэтилендиаминкобальтибромидтартрат (расщепление при помощи винной кислоты). Водный раствор 100 г триэтилендиаминкобальтибромида  $[CoEn_3] Br_3 \cdot 3H_2O$  обрабатывают рассчитанным на 2 атома брома количеством тартрата серебра (68,3 г), и после кипячения смеси отфильтровывают выделившийся  $AgBr$ .  $AgBr$  промывают кипящей водой до тех пор, пока последняя не перестанет окрашиваться в желтый цвет. Промывные воды прибавляют к фильтрату, весь раствор упаривают и ставят на кри-

сталлизацию. Выделившиеся в форме листочков или пластинок кристаллы *d*-тарtrate отфильтровывают. При дальнейшем концентрировании фильтрата получают еще небольшое количество кристаллов *d*-тарtrate, которое отделяют от раствора. Весь раствор застывает в виде студенистой массы, состоящей из *l*-тарtrate, загрязненного небольшим количеством *d*-тарtrate.

Полученный таким образом *d*-триэтилендиаминкобальтибромидтарtrate  $d\text{-[CoEt}_3\text{] Br (C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  перекристаллизовывают из горячей воды. При быстром охлаждении выделяются светло-желтые иглы с шелковистым блеском. Через один—два часа иглы исчезают и образуются плотные пластинчатые кристаллы.

Свойства: светло-желтые иголки или темно-желтые пластинки. Вращательная способность: (1%-ный раствор,  $l = 10$  см):  $[\alpha]_D + 98^\circ\text{C}$ ;  $[M]_D + 555^\circ\text{C}$ .

*d*-Триэтилендиаминкобальтибромид  $d\text{-[CoEt}_3\text{] Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

триэтилендиаминкобальтибромидтарtrate  $d\text{-[CoEt}_3\text{] Br}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
растирают с теплой концентрированной бромистоводородной кислотой, и раствор отфильтровывают. При стоянии выделяются крупные гексагональные таблички, которые, вероятно, представляют кислый бромид. При перекристаллизации из воды получают большие столбчатые кристаллы *d*-бромида.

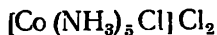
Свойства: желтые столбчатые кристаллы, кристаллизующиеся в виде дитетрагональных бипирамид, которые легче растворяются в воде, чем рацемический бромид. Вращательная способность: (1%-ный раствор,  $l = 10$  см):  $[\alpha]_D + 117^\circ\text{C}$ ;  $[M]_D + 602^\circ\text{C}$  (натриевое пламя).

*l*-Триэтилендиаминкобальтибромид  $l\text{-[CoEt}_3\text{] Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Студенистый *l*-бромидтарtrate растирают с теплой бромистоводородной кислотой. Раствор отфильтровывают от выделившегося труднорастворимого рацемического бромида. При стоянии из фильтрата выкристаллизовывается *l*-бромид, который перекристаллизовывают из горячей воды.

Свойства: желтоватые кристаллы, легче растворимые в воде, чем рацемический бромид. Вращательная способность: (1%-ный раствор;  $l = 10$  см):

$$[\alpha]_D - 115^\circ; [M]_D - 592^\circ.$$

Хлоропентаминкобальтихлорид [195]



К смеси раствора 50 г хлористого кобальта и 100 г хлорида аммония в 300 мл концентрированного раствора аммиака ( $d = 0,9$ ) сразу добавляю 25 мл, а затем 50 мл 30%-ной перекиси водорода, порциями по 2—3 мл.

После окончания окисления раствор нейтрализуют концентрированной соляной кислотой, добавляют еще 50 мл кислоты, нагревают все до кипения и оставляют стоять на холоду.

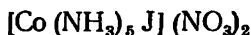
Выпавший осадок отфильтровывают, а затем растворяют в 2%-ном нагретом растворе аммиака. Еще горячим раствор фильтруют, затем подкисляют соляной кислотой и кипятят. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом и сушат.

Выход продукта теоретический.

Внешний вид: кристаллы пурпурного цвета.

Данные о растворимости различных ацидопентамминовых кобальтисолей приведены в табл. 15.

### Иодопентамминкобальтинитрат [138]



К суспензии 3,2 г измельченного  $\text{J}_2$  в 40 мл раствора, содержащего 20 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 7,4 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,5 г  $\text{NH}_4\text{J}$ , добавляют при помешивании 10 мл концентрированного водного раствора аммиака. При этом начинает выпадать светлозеленый осадок. После добавления всего количества аммиака продолжают

Таблица 15

Растворимость ацидопентамминовых кобальтисолей при 20°, моль/л [89]

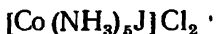
Анионы	Катионы			
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}]^{2+}$
$\text{Cl}^-$	0,1078	0,0170	0,0106	0,0154
$\text{Br}^-$	0,0436	0,0178	0,00614	0,00076
$\text{NO}_3^-$	0,0368	0,0434	0,0107	0,00217
$\text{J}^-$	0,0945	0,0418	0,0101	0,0020
$\text{ClO}_4^-$	0,0525	0,0917	0,0837	—
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0442	0,0344	0,0246	—
$\text{CrO}_4^{2-}$	0,00062	0,00074	0,005	—

перемешивать еще 20—30 минут, после чего промывают выделившийся зеленый осадок дважды — декантацией 100 мл холодной воды, а затем 100 мл этанола.

Промывку необходимо продолжать до полного удаления иода во избежание образования взрывчатого иодистого азота. Работу следует проводить в вытяжном шкафу.

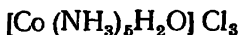
Осадок переносят на фильтр, смывая спиртом, промывают спиртом, затем эфиром и высушивают на воздухе. Выход продукта — 94%.

## Иодопентамминокобальтихлорид [138]



Синтез проводят аналогично предыдущему, но в этом случае берут 7 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 3,7 г  $\text{I}_2$ . Выход продукта — 93%. Препарат темно-зеленого цвета.

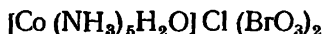
## Аквопентамминкобальтихлорид [133]



10 г аквопентамминкобальтиоксалата растворяют в 30 мл воды и 50 мл 1 н. соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом и приливают к нему 100 мл концентрированной соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, спиртом и сушат на воздухе. Выход — 7,6—7,7 г.

Свойства: кристаллы кирпично-красного цвета, растворимые в воде.

## Аквопентамминкобальтихлориддибромат [139]



К 20 мл насыщенного на холоду раствора  $\text{NaBrO}_3$  прибавляют при помешивании аквопентамминкобальтихлорид в количестве, несколько меньшем, чем это надо для насыщения раствора бромата натрия. Выпавший осадок отсасывают, промывают 50 и 95%-ным спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход — 1 г.

Свойства: оранжево-красные призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. При нагревании до  $120^\circ$  соединение превращается в хлоропентамминкобальтибромат  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{BrO}_3)_2$  темно-фиолетового цвета.

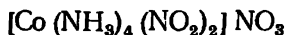
## Транс-дихлородиэтилендиаминкобальтибромат [139]



К насыщенному раствору, содержащему 1 г  $1,6-[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , прибавляют насыщенный раствор  $\text{NaBrO}_3$  (или твердый  $\text{NaBrO}_3$ ) в избытке. Выпавший осадок отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, спиртом, эфиром и сушат на воздухе.

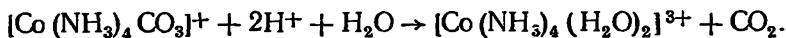
Внешний вид: призматические кристаллы изумрудно-зеленого цвета.

## Динитротетрамминкобальтинитрат [140, 118] (Флавоинитрат)



Растворяют на холоду 10 г чистого карбонатотетрамминкобальтинитрата в 100 мл азотной кислоты ( $d = 1,035$ ); сразу

появляется кроваво-красная окраска, присущая диаквотетрамминкобальти-иону



К полученному раствору понемногу прибавляют 20 г кристаллического нитрита натрия, и смесь нагревают на кипящей водяной бане до появления интенсивной буро-желтой окраски:

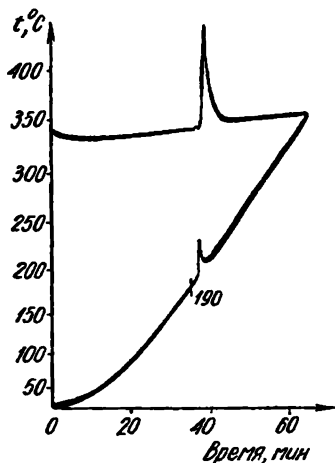
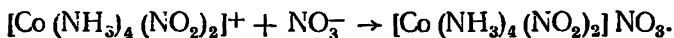
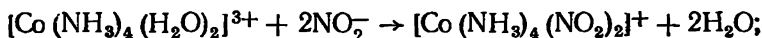


Рис. 18. Термограмма цис-  
[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  
NO<sub>3</sub>.

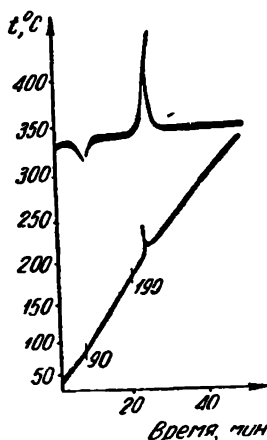


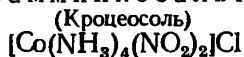
Рис. 19. Термограмма-  
транс-  
[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  
NO<sub>3</sub>.

Охладив раствор, к нему прибавляют небольшими порциями при взбалтывании 130 мл той же разбавленной азотной кислоты. При этом выделяется грязно-желтая соль, кристаллизующаяся в виде иголок (характерно для кислой соли). Через час соль отфильтровывают. Осадок, который состоит из смеси кислого и нейтрального флавоинитрата, промывают небольшим количеством разбавленной азотной кислоты, а затем 95%-ным спиртом (который удаляет присоединившуюся HNO<sub>3</sub>) до нейтральной реакции. Выход — 9—9,5 г.

Продукт можно перекристаллизовать из горячего водного раствора, немного подкисленного уксусной кислотой (несколько капель).

Свойства: желто-коричневые призмы. На воздухе соль устойчива. Термограммы ее цис- и транс-изомеров приведены на рис. 18 и 19.

## Динитротетрамминкобальтихлорид (143)



К раствору, содержащему 10 г хлористого аммония и 13,5 г азотистокислого натрия в 75 мл воды, прибавляют 15 мл 20%-ного раствора аммиака и раствор 9 г хлористого кобальта в 25 мл воды. Окисляют раствор путем продувания воздуха. Через 3 часа буро-зеленая окраска раствора приобретает желтый оттенок, а из раствора выпадает осадок, который отсасывают и промывают водой. Для очистки продукта растворяют его в горячей воде, содержащей уксусную кислоту, и быстро фильтруют через плоенный фильтр. Фильтрат тотчас осаждают раствором 4 г хлористого аммония, охлаждают, на второй день отсасывают кристаллы, промывают осадок спиртом до исчезновения ионов хлора и высушивают в эксикаторе.

Внешний вид: желтые кристаллы.

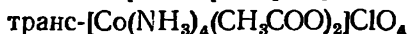
## Цис-диацетатотетрамминкобальтиперхлорат [144]



2,6 г ледяной уксусной кислоты нейтрализуют едким калием (1 ч. КОН и 3 ч.  $\text{H}_2\text{O}$ ) по фенолфталеину, а затем, прибавляя несколько капель ледяной уксусной кислоты, снова обесцвечивают раствор. Еще теплый раствор ацетата калия прибавляют при помешивании к раствору 10 г диаквотетрамминкобальтиперхлората в 10 мл воды. Все это нагревают в течение 1 часа до  $50^\circ$ , обильно выделившийся при этом акваацетатотетрамминперхлорат снова растворяется. Образовавшийся фиолетовый раствор испаряют в вакуум-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Окончательно высушенный осадок тонко измельчают и взбалтывают со 120 мл 85%-ного спирта при  $30^\circ$ , фильтрованием освобождают раствор от перхлората калия и осаждают при охлаждении льдом. Кристаллы отсасывают и промывают смесью спирта и эфира, а затем безводным эфиром. Выход — около 5 г.

Свойства: карминово-красный матовый порошок из маленьких прямоугольных листочков. Очень мало растворим в 96%-ном спирте.

## Транс-диацетатотетрамминкобальти- перхлорат [144]



10 г мелкозернистого карбонатотетрамминкобальтиперхлората (см. ниже) всыпают в чашку и полностью растворяют при нагревании на водяной бане в смеси 50 мл воды и 10 мл ледяной уксусной кислоты. О полном растворении судят по прекращению выделения углекислого газа. Раствор, содержащий преимущест-

венно ацидо-аквотетрамминовую соль, выпаривают при температуре около 60°, остаток еще два раза выпаривают с небольшим количеством воды, куда добавлено несколько капель ледяной уксусной кислоты, что увеличивает количество крупных кристаллов без загрязняющих примесей. Порошкообразный остаток растворяют в 50 мл воды при 90° и фильтруют в ледяную воду. Через час отсасывают и промывают кристаллы небольшим количеством ле-

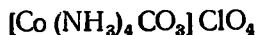
Молярная растворимость диацитотетрам-

Кислота \ Соль	цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{ац})_2]\text{ClO}_4$	
	моль/л	г/л
Угольная . . . . .	0,0465	13,3
Муравьиная . . . . .	0,141	44,6
Уксусная . . . . .	2,11	727
Пропионовая . . . . .	1,84	686
Н-масляная . . . . .	0,92	369
Изо-масляная . . . . .	1,26	505
Н-валерьяновая . . . . .	0,134	57,4
Изо-валерьяновая . . . . .	0,198	84,9
Н-капроновая . . . . .	0,0245	11,2
Н-каприловая . . . . .	0,0010	0,51

дяной воды, затем спиртом и наконец эфиром. Выход — 7,5 г.

Свойства: коричнево-красный блестящий кристаллический порошок, почти нерастворимый в 96%-ном спирте.

### Карбонатотетрамминкобальти- перхлорат [144]



Насыщенный при комнатной температуре и отфильтрованный раствор чистого карбонатотетрамминкобальтисульфата смешивают с избыточным количеством концентрированного раствора перхлората натрия и охлаждают всю массу на льду. Через несколько часов отсасывают блестящие маленькие заостренные призмы и промывают водой, спиртом и эфиром.

Свойства: фиолетово-красный малорастворимый в воде кристаллический порошок.

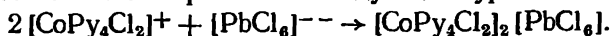
Растворимость некоторых ацидотетрамминкобальтиперхлоратов показана в табл. 16.



**Дихлоротетрапиридинкобальти-  
гексахлороплумбат [147]**



Процесс синтеза выражается следующим уравнением:



Для проведения этой обменной реакции следует синтезировать оба составных компонента.

Таблица 16

минкобальтипехлоратов в воде при 20° С [144].

транс-[Co (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (ац) <sub>2</sub> ] ClO <sub>4</sub>		транс-[Co (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (ац) <sub>2</sub> ] ClO <sub>4</sub>	
моль/л	г/л	моль/л	г/л
—	—	—	—
—	—	—	—
0,169	58,2	0,153	68,1
0,726	271	0,047	22,1
0,302	121	0,048	24,1
0,275	110	0,095	47,6
0,183	78,4	0,108	57,1
0,0520	22,5	0,036	19,0
—	—	—	—
0,0023	0,174	—	—

1. Синтез дихлоротетрапиридинкобальтихлорида осуществ-  
ляется по прописи Вернера [148].

В колбе Эрленмейера емкостью 250 мл растворяют 20 г CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O в 30 мл воды и добавляют 30 г пиридина. Раствор приобретает темно-синюю окраску. В раствор пропускают сильный ток хлора в течение 15 минут. При этом температура не должна повышаться выше 40°. Через несколько часов отсасывают осадок и промывают его небольшим количеством ледяной воды и эфиром. Для очистки продукт переосаждают соляной кислотой из водного раствора и перекристаллизовывают из воды. Выход продукта — 10 г. Получившийся гексагидрат [CoPy<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · 6H<sub>2</sub>O представляет собой серо-зеленые кристаллы. Безводная соль зелено-голубого цвета.

2. Синтез гексахлорсвинцовой кислоты можно осуществить двояким путем: а) методом электролиза соляной кислоты удельного веса 1,18 со свинцовыми анодами [149] или б) хлорированием солянокислого раствора хлористого свинца [150].

Второй вариант осуществляется по реакции, выраженной уравнением



К 7,5 г  $\text{PbCl}_2$  в ступке добавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты и хорошо растирают. Образовавшуюся суспензию переводят в колбочку и при охлаждении льдом хлорируют в течение одного часа. Образующийся солянокислый раствор гексахлорсвинцовой кислоты — жидкость желтого цвета. Из этого раствора выделяется сама кислота.

3. Для получения дихлоротетрапиридинкобальтигексахлорплюмбата в раствор 2,635 г  $[\text{CoPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 150 мл воды добавляют навеску гексахлорсвинцовой кислоты, содержащей 0,5252 г свинца. Выпавший зеленый осадок отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром. Сушат на воздухе. Высушенный в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , он полностью теряет кристаллизационную воду.

Свойства: в водном растворе соль постепенно гидролизуеться с образованием  $\text{PbO}_2$ . Нерастворима в холодных разбавленных растворах минеральных кислот, в спирте и эфире. При нагревании с  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  разлагается.

Для анализа соли навеску ее в 0,2—0,3 г (безводного вещества) нагревают при 50—60° в присутствии 1—2 мл 50%-ного раствора  $\text{KNO}_2$  в 50 мл воды. Осадок растворяется, а раствор окрашивается в розовый цвет ( $\text{Co}^{2+}$ ). Избыток  $\text{KNO}_2$  окисляют воздухом при кипячении раствора. Свинец осаждают дальше в виде хромата и определяют иодометрическим путем. В фильтрате определяют хлор.

### Дихлоротетрамминкобальтихлорид — цис-форма [126]

(Виолеохлорид)



Сначала получают динитритотетрамминкобальтинитрит  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ , а из него — дихлоросоединение. Для этого через раствор, содержащий 20 г  $\text{NaNO}_2$  и 20 г  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в 200 мл 20%-ного аммиака, пропускают в течение пяти часов воздух. Образующийся фиолетовый раствор упаривают и параллельно добавляют твердый  $\text{NaHCO}_3$ . После охлаждения осаждают комплексное соединение большим избытком спирта. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают смесью спирта с эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. Полученный 1,2-динитротетрамминкобальтинитрит легко подвергается гидролизу, поэтому его не растворяют в воде, а добавляют небольшими порциями к концентрированной соляной кислоте, в которой поддерживают температуру на уровне —10°. Образуется дихлоротетрамминкобальтихлорид.

Свойства: фиолетовые иглы, растворимы в воде; при 60° выделяют кристаллизационную воду. Очень неустойчив.

Дихлоротетрамминкобальтихлорид—  
транс-форма [151, 152]

(Празеохлорид)



По Иергенсону выполнение задачи разделяется на две части. Сначала синтезируют соль — диаквотетрамминкобальтисульфат  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ , а затем из него нужный  $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

1. Для синтеза диаквотетрамминкобальтисульфата растворяют 5 г чистого порошкообразного карбонатотетрамминкобальтисульфата  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (синтез см. ниже) в 100 мл воды, подкисленной 10 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при этом выделяется  $\text{CO}_2$ . Из раствора осаждают, постепенно добавляя 50—60 мл этилового спирта, темно-красный кристаллический осадок. Последний отфильтровывают и промывают 50%-ным этиловым спиртом почти до исчезновения кислоты. Осадок сушат на воздухе. Выход — 6,2 г.

Свойства: темно-красные квадратные призмы; над серной кислотой после длительного стояния выделяют кристаллизационную воду. Растворимость (22°)—0,175 моля на один литр воды.

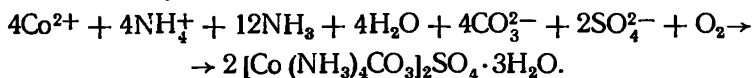
2. Дихлоротетрамминкобальтихлорид получают так: 10 г диаквотетрамминкобальтисульфата помещают в эрленмееровскую колбу, растворяют в 50 мл холодной концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После 24-часового стояния переносят колбу на лед и медленно добавляют по каплям при легком взбалтывании 50 мл концентрированной соляной кислоты. Через 48 часов стояния жидкость над выделенной праезосолью декантируют, добавляют чистой соляной кислоты. После этого осадок промывают спиртом. Выход — 7,25 г.

Свойства: блестящие зеленые кристаллы. При 100° в течение 1—2 часов кристаллизационная вода улетучивается. Растворимость (0°) 0,0141 моля за литр воды. Более устойчив, чем цис-изомер.

Карбонатотетрамминкобальтисульфат [145]



Растворяют 47,0 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 100—150 мл воды и приливают к раствору 100 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в 500 мл воды и 250 мл концентрированного раствора аммиака. Полученный темно-фиолетовый раствор окисляют в течение 2—3 часов просасыванием через него воздуха<sup>1</sup>



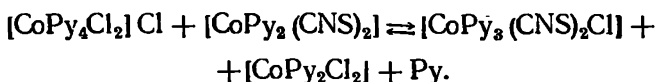
<sup>1</sup> По нашим данным, окисление можно проводить перекисью водорода.

Образующийся кроваво-красный раствор упаривают на водяной бане до объема 300 мл, многократно добавляя при этом кусочки  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , отфильтровывают от незначительного количества черной окиси кобальта и еще раз упаривают до объема в 200 мл. При медленном охлаждении выделяется в значительном количестве соль в виде гранатово-красных блестящих призм. Маточный раствор сливают, отфильтровывают, и осадок промывают один раз насыщенным раствором, полученным из небольшой части осадка. При этом образуется около 16 г чистой соли, но при дальнейшем упаривании маточного раствора с добавлением  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  можно получить еще такое же количество соли.

Свойства: гранатово-красные призмы. Водный раствор разлагается при стоянии на свету. Над концентрированной серной кислотой препарат выделяет всю воду.

### Хлорид роданотрипиридинкобальта [153] $[\text{CoPy}_3(\text{CNS})_2\text{Cl}]$

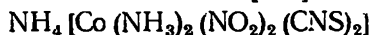
К раствору  $[\text{CoPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  в минимальном количестве метилового спирта приливают насыщенный спиртовый раствор  $[\text{CoPy}_2(\text{CNS})_2]$  из расчета моль на моль. В результате выпадают мелкие темно-зеленые кристаллы синтезируемого соединения, что соответствует уравнению



Выпавший осадок через 2 часа отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром. Выход — от 25 до 45%. После упаривания из фильтрата может быть получен побочный продукт:  $[\text{CoPy}_2\text{Cl}_2]$ .

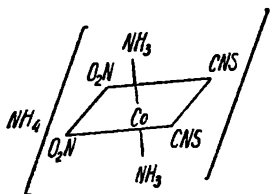
Свойства: темно-зеленые, иногда почти черные кристаллы. Соединение нерастворимо в воде, плохо растворимо в метиловом спирте и лучше в ацетоне. Последние два растворителя восстанавливают его до соединений двухвалентного кобальта. Вещество плавится с разложением при 107—109°.

### Дироданодинитродиаминокобальта аммония [157]



В комплексных соединениях трехвалентного кобальта группа  $\text{NO}_2^-$  проявляет большее транс-влияние, чем  $\text{CNS}^-$ -группа. Это показано в работах И. И. Черняева и А. Ганиева [154] для триамминов кобальта (III), А. В. Аблова с сотрудниками [155] — для этилендиаминового тетрамина, А. В. Бабаевой и Н. В. Барановского [156] — при исследовании взаимодействия нитрита

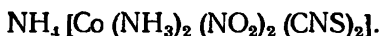
калия с  $[\text{CoPy}_3(\text{NCS})_2\text{Cl}]$ . Используя этот факт, можно наметить и осуществить путь синтеза некоторых соединений. Можно, по-видимому, предположить, что конечным продуктом реакции между тетранитродиаминокобальтиатом аммония и роданидом аммония должен быть диамин вида



Если бы эффект транс-влияния  $\text{CNS-}$  и  $\text{NO}_2^-$ -групп имел противоположный характер, то следовало бы ожидать образования  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$ .

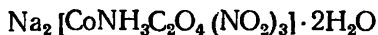
Изложенные соображения позволяют реализовать следующую пропись.

К 3%-ному раствору  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  при нагревании добавляют избыток  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (до 5 молей на моль исходного комплекса). При этом цвет раствора меняется от желто-оранжевого до красно-коричневого. Раствор упаривают, фильтруют и ставят в вакуум-эксикатор над фосфорным ангидридом. Через некоторое время выделяется соль, состав которой соответствует формуле



Свойства: красно-оранжевые игольчатые кристаллы. Добавление к его раствору нитрита калия при нагревании переводит его в  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ , что лишний раз подтверждает большее транс-влияние нитрогруппы по сравнению с роданогруппой.

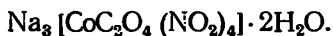
#### Тринитромонооксалатомоноамминкобальтиат натрия [157]



При действии расчетного или даже избыточного количества аммиака на спиртовой раствор  $\text{Na}_3[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_4]$  выпадает желто-коричневый осадок. Последний после перекристаллизации из воды соответствует составу  $\text{Na}_2[\text{CoNH}_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Свойства: оранжево-коричневые призмы. Обменной реакцией с  $\text{CsCl}$  можно получить цезиевое производное данной соли.

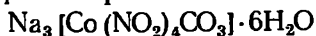
Тетранитромонооксалатокобальтиат  
натрия [157]



К раствору  $\text{Na}_3 [\text{Co} (\text{NO}_2)_6]$  в минимальном количестве воды добавляют раствор щавелевой кислоты. Выпавший осадок оксалата кобальта отфильтровывают, а раствор упаривают на воздухе. Выпавшую из раствора желто-оранжевую массу кристаллов отделяют и растворяют в минимальном количестве воды. Раствор фильтруют, и из него метиловым спиртом выделяют синтезируемую соль. Выход — 50—60 %.

Свойства: оранжевые кристаллы в виде длинных тонких пластинок. Соединение хорошо растворимо в воде. Разлагается при  $277^\circ$ . При сливании концентрированных растворов  $\text{Na}_3 [\text{CoC}_2\text{O}_4 (\text{NO}_2)_4]$  и  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$  выпадает с количественным выходом желтый осадок соли  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_6] [\text{CoC}_2\text{O}_4 (\text{NO}_2)_4]$ . Обменной реакцией с азотнокислым серебром получают серебряную соль  $\text{Ag}_3 [\text{CoC}_2\text{O}_4 (\text{NO}_2)_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Карбонатотетранитрокобальтиат натрия [158]



Методом потенциометрического титрования удается установить наличие в растворе комплексного иона  $[\text{Co} (\text{NO}_2)_4 \text{CO}_3]^{3-}$ .

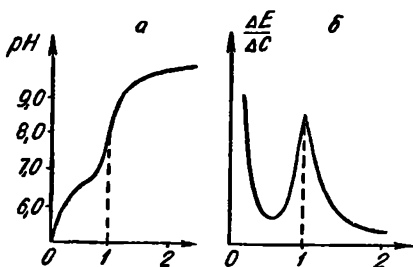


Рис. 20. Кривые потенциометрического титрования  $\text{Na}_3 [\text{Co} (\text{NO}_2)_6]$  0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; на оси абсцисс —  $\frac{\text{Na}_3 [\text{Co} (\text{NO}_2)_6]}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ .

Образование этого иона происходит при  $\text{pH} = 8$  и отношении  $\frac{\text{Na}_3 [\text{Co} (\text{NO}_2)_6]}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$ . Этот факт установлен титрованием 0,1 г кобальтигексанитрита, растворенного в 30 мл воды, 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

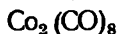
В качестве индикаторного берут стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения — каломельный. На рис. 20 приведены кривые потенциометрического титрования: а — в обычной (ордината  $\text{pH}$ ) и б — в дифференциальной (ордината  $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ ) форме.

Они не оставляют сомнения в том, что комплексный ион содержит одну частицу  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Для получения рассматриваемой соли к раствору 3 г  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  в 5—7 мл воды добавляют раствор 0,786 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 5 мл воды. К смеси добавляют 96%-ный этиловый спирт до выделения маслянистой тяжелой жидкости, которую сначала промывают декантацией спиртом, а затем многократно растирают со свежими порциями абсолютного этилового спирта до образования осадка.

Внешний вид: кристаллический порошок темно-желтого цвета.

### Октакарбонилдикобальт [159]



К 200 г (0,8 г-моль) поступающего в продажу 4-водного ацетата кобальта добавляют для связывания кристаллизационной воды необходимое количество уксусного ангидрида (330 г — 3,25 моль), все это помещают в автоклав и в интервале температур 160—180° при давлении 250—300 атм обрабатывают смесью из 80% окиси углерода и 20% водорода.

После короткого индукционного периода, который в случае нужды может быть существенно уменьшен добавлением  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , начинается быстрая реакция. Последнюю можно легко определить по резкому спаду давления.

Расход газа компенсируется повторным сжатием. За два часа реакция заканчивается, тогда автоклав охлаждают и выпускают оставшийся газ.

Кристаллы  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  отсасывают в инертной атмосфере через нутч-фильтр и быстро промывают небольшим количеством дистиллированной воды. После высушивания при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе получают 82 г продукта (выход — 60% от теории).

Из оставшегося уксуснокислого раствора можно дополнительно получить слегка загрязненный октакарбонилдикобальт.

Продукт представляет великолепные, окрашенные в оранжевый цвет кристаллы, которые при растворении образуют темно-красную суспензию.

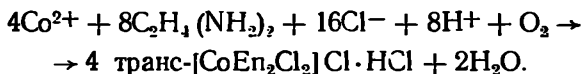
#### Некоторые другие свойства $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ :

Температура плавления	— 51°С
Температура кипения	— (разлагается)
Температура и давление сублимации	— 45°, 10 мм рт.ст.
Температура разложения	— 52°С
Плотность, г/см <sup>3</sup>	— 1,73
Длина связи М—М, Å	— 2,54

## Процессы изомеризации комплексных соединений

1. Синтез соединений: а) цис-дихлородиэтилендиаминкобальтхлорида, б) транс-дихлородиэтилендиаминкобальтхлорида. Описание прописи синтезов этих соединений дано в ряде работ [275, 276]. Приведенный вариант позволяет легко синтезировать оба изомера.

*Транс-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl.* К раствору 1,5 г CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,0063 моль) в 10 мл дистиллированной воды добавляют 5 мл 10%-ного раствора этилендиамина (0,0083 моль). Смесь помещают в колбочку и плотно закрывают пробкой, в которую через два отверстия вставлены две изогнутые трубки. Одна из трубок доходит почти до дна колбы, конец другой находится над жидкостью. Колбочку ставят на водяную баню и через раствор пропускают в течение часа воздух. Периодически добавляют к раствору воду для сохранения постоянного объема. Через час после начала продувания воздуха колбочку снимают с водяной бани и к горячему раствору добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. При добавлении соляной кислоты цвет раствора меняется с красного на темно-зеленый. Соляная кислота является источником хлоридионов и препятствует гидролизу и образованию аквокомплексов [277]. После охлаждения раствора выпадают темно-зеленые кристаллы транс-изомера, содержащего молекулу HCl:



Если при добавлении соляной кислоты цвет раствора не меняется, его концентрируют на водяной бане и повторно добавляют 1 мл концентрированной HCl. Полученные кристаллы отфильтровывают. Для удаления HCl препарат переносят в пробирку, добавляют 5 мл метанола, энергично перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане, пока не выделится метанол и не перестанет выделяться HCl (примерно 15 мин).

Выход транс-дихлородиэтилендиаминкобальтхлорида достигает ~ 60%.

*Цис-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl.* 0,5г транс-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl помещают в небольшую фарфоровую чашечку, добавляют 5 мл воды. Чашечку со смесью ставят на водяную баню и выпаривают раствор досуха. Соскребают полученные голубовато-зеленые кристаллы на небольшой стеклянный фильтр, добавляют туда несколько капель ледяной воды, перемешивают стеклянной палочкой и быстро отсасывают раствор транс-изомера. Менее растворимый фиолетовый цис-изомер, оставшийся на фильтре, промывают спиртом и эфиром. Можно получить вторую порцию фиолетовых кристаллов повторным выпариванием и промыванием.



2. Изомеризация  $\text{cis-}[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  в  $\text{trans-}[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  Цис-изомер — соединение неустойчивое и изомеризуется в транс-форму. При  $100^\circ$  этот процесс протекает в течение нескольких минут (цвет метанольного раствора переходит из фиолетового в зеленый). Браун и Нихольм [278], а также Боснич [279] исследовали этот процесс спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности при  $35^\circ$  и показали, что он протекает практически 2 часа.

*Выполнение опыта.* После приготовления цис-изомера берут навеску  $\sim 14$  мг и растворяют в 25 мл метанола (нет необходимости полностью высушивать продукт и брать точную навеску). Оптическую плотность следует измерять на спектрофотометре СФ-4А или другом приборе, позволяющем точно фиксировать

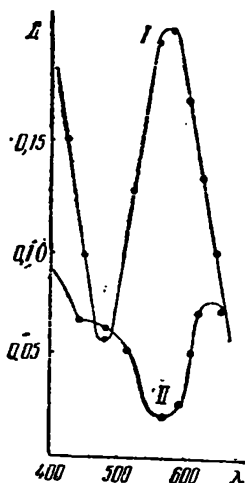


Рис. 21. Максимальная разность оптических плотностей растворов цис- и транс-изомеров:

I — спектр цис-изомера;  
II — спектр транс-изомера.

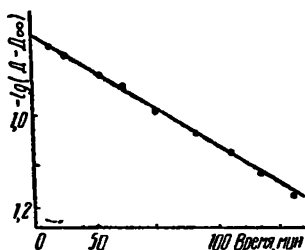


Рис. 22. Изменение оптической плотности во времени.

сировать длину волны (540 нм). При этой длине волны достигается максимальная разность оптических плотностей растворов цис- и транс-изомеров (рис. 21) [280].

Для работы используют 2—3 см кюветы. Эталонном сравнения является чистый раствор метанола. Измерения оптической плотности проводят каждые 15 минут в течение двух часов. Для полного превращения цис-изомера в транс-модификацию раствор оставляют на ночь при комнатной температуре, после чего измеряют оптическую плотность ( $D_\infty$ ). График зависимости ( $D - D_\infty$ ) от времени (в минутах) имеет прямолинейный характер (рис. 22).

Исследуемая реакция первого порядка

$$\lg [\text{цис-изомера}] = -kt + c, \text{ или } \lg (D - D_\infty) = kt + c'.$$

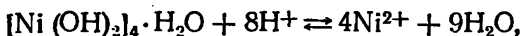
Тангенс угла наклона прямой равен  $-K/2,303$ .

### § 3. Координационные соединения никеля

#### Гексамминникелобромид [160]



Процесс получения соли сводится к выделению из  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \times \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  бромистого никеля, а затем получению из него комплексной соли. Уравнения этих процессов таковы:



20 г гидрата закиси никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  всыпают в 68,8 мл 40%-ной теплой бромистоводородной кислоты ( $d = 1,38$ ). Непрореагировавший остаток отфильтровывают, к фильтрату добавляют еще 3 мл  $\text{HBr}$  и разбавляют водой до 150 мл. Полученный раствор по каплям добавляют к 550 мл концентрированного водного раствора аммиака, нагретого до 65—70°. Поддерживая эту температуру до приливания всего раствора  $\text{NiBr}_2$ , через реакционную смесь пропускают быстрый ток аммиака, чтобы концентрация его в растворе была постоянной. Из раствора начинает выпадать осадок гексамминникелобромида еще до израсходования всего  $\text{NiBr}_2$ . Раствор вместе с выпавшим осадком помещают в ванну со льдом для кристаллизации. После этого кристаллы отфильтровывают и промывают холодным концентрированным водным раствором аммиака. Выход — 63 г.

Свойства: кристаллы от бледно-лилового до темно-синего цвета (в зависимости от размера). Растворимы в горячей воде, разрушаются основаниями и при кипячении с водой превращаются в гидрат закиси никеля. При нагревании сухого продукта соединение разлагается с выделением аммиака.

#### Гексатиомочевинаникелонитрат [161]



Сливают холодные концентрированные спиртовые растворы тиомочевины и гексагидрата азотнокислого никеля, взятых в молярных отношениях 6:1 с небольшим избытком тиомочевины. Из образующегося зеленого раствора при упаривании на воздухе выделяются кристаллы<sup>1</sup>.

Для очистки их перекристаллизовывают из этилового спирта. Это соединение можно выделить и из водного раствора.

Свойства: желто-зеленые призматические кристаллы. Температура разложения в капилляре 135—136°C.

<sup>1</sup> А. В. Бабаева рекомендует соотношение 2:1 но, по нашим данным, такое соотношение дает худшие результаты.

## Тетратиомочевинаникелобромид [161]

$[\text{NiThio}_4] \text{Br}_2$

К нагретому спиртовому раствору  $[\text{NiThio}_4]\text{Cl}_2$  при перемешивании приливают кипящий спиртовый раствор  $\text{KBr}$  в молярном отношении 1:2. Смесь растворов нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение часа; при этом выпадают кристаллы  $\text{KCl}$ . После отфильтрования осадка фильтрат упаривают на водяной бане почти досуха. Образовавшуюся смесь кристаллов многократно обрабатывают горячим ацетоном для отделения плохо растворимого в ацетоне  $[\text{NiThio}_4]\text{Cl}_2$ . Ацетоновый раствор упаривают на водяной бане. При этом выпадают кристаллы соли  $[\text{NiThio}_4]\text{Br}_2$ , которые несколько раз перекристаллизуют из ацетона.

Внешний вид: золотисто-желтые тетрагональные кристаллы.

## Дипиридиндитиомочевинаникелохлорид [161]

$[\text{NiPy}_2\text{Thio}_2] \text{Cl}_2$

К раствору  $[\text{NiThio}_4]\text{Cl}_2$  в метиловом спирте добавляют теоретически потребное количество пиридина с небольшим избытком. Полученный раствор концентрируют на водяной бане до сиропообразного состояния. Через сутки этот раствор закристаллизовывается. Полученную кристаллическую массу несколько раз перекристаллизуют из метилового спирта с добавкой капли пиридина для отделения тиомочевины.

Свойства: выделенное соединение имеет состав, соответствующий формуле  $\text{NiPy}_2\text{Thio}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , но на воздухе оно постепенно теряет спирт и в конце концов переходит в  $[\text{NiPy}_2\text{Thio}_2]\text{Cl}_2$ . Это зеленовато-желтые кристаллы с температурой разложения 177—178°C.

## § 4. Координационные соединения хрома

### Триэтилендиаминхромхлорид<sup>1</sup> [162]

$[\text{CrEn}_3] \text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

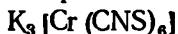
20 г хлорного хрома помещают в колбу со шлифом на 250 мл. Добавляют 25 г раствора этилендиамина (высушенного над едким натром и перегнанного над металлическим натрием) в 150 мл абсолютного эфира. Эфир на водяной бане медленно отгоняют, причем осадок со временем темнеет. После полного удаления эфира колбу закрывают сухой трубкой, заполненной натронной известью. Смесь с заметно уже прореагировавшим хлорным

<sup>1</sup> Получение такого типа соединений см. [172].

хромом начинает под действием тепла бурлить, и примерно через 30 минут колба заполняется коричнево-желтой мелкокристаллической массой. После охлаждения продукт реакции растворяют в 100 мл воды, слабо насыщенного хлористым водородом при 50—60°, и быстро отсасывают через предварительно нагретый нутч-фильтр. На фильтре остается зеленый грязноватый остаток, затрудняющий фильтрование. Фильтрат по каплям смешивают со спиртом до тех пор, пока не наступает постоянное слабое помутнение. Затем массу охлаждают льдом, отсасывают и промывают осадок вначале водным раствором спирта (1:1), охлажденным льдом, затем чистым спиртом и, наконец, эфиром. Высушивают вещество при 50° в сушильном шкафу. Продукт реакции можно перекристаллизовать из воды.

Свойства: кристаллическое вещество оранжево-желтого цвета, хорошо растворимое в воде.

### Гексароданохромат калия [163]

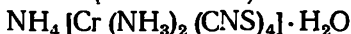


15 г KCNS и 7,5 г  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  растворяют в 30 мл дистиллированной воды, выпаривают на водяной бане досуха и тщательно растирают. Затем смесь переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником и при нагревании экстрагируют роданохромат калия абсолютным спиртом, беря его по 10—15 мл; смесь нагревают 15—20 минут и сливают спиртовый экстракт. Эти операции повторяют до тех пор, пока новая порция спирта не будет окрашена в бледно-розовый цвет. Горячий раствор фильтруют. Фильтрат упаривают досуха на водяной бане и снова экстрагируют абсолютным спиртом. Профильтрованную спиртовую вытяжку упаривают до выделения кристаллов. После охлаждения выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают эфиром и сушат на воздухе.

Свойства: красное кристаллическое вещество; растворимо в воде и спирте и нерастворимо в эфире.

### Тетрароданодинамминхромат аммония [164, 165, 166]

(Соль Рейнеке)

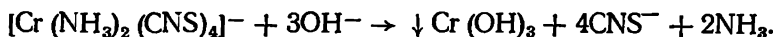


Препарат получается путем сплавления роданистого аммония с бихроматом аммония в соотношении 3 вес. ч.  $NH_4CNS$  и 1 вес. ч.  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ . Восстановленный трехвалентный хром образует комплекс.

90 г роданида аммония осторожно нагревают в фарфоровой чашке при непрерывном перемешивании. Когда соль почти расплавится, нагревание прекращают и прибавляют понемногу и при постоянном помешивании 30 г тонко растертого бихромата аммония. Реакция протекает бурно с образованием красной массы. После прибавления последней порции  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  перемешивание продолжают до загустения всей массы. Образующийся сырой продукт, кроме соли Рейнеке, содержит непрореагировавшие бихромат и роданид аммония, а также побочный продукт реакции, трудно растворимый в воде<sup>1</sup>. Еще в теплом состоянии растирают сырой продукт с небольшими порциями холодной воды. Побочный продукт остается в осадке, а соль Рейнеке в растворе. После добавления ко всей массе 100—150 мл воды полностью растирают пестиком все комки, переносят эту кашицу в воронку Бюхнера и отсасывают. Затем осадок переносят обратно в чашку и повторяют выщелачивание с тем же количеством воды до тех пор, пока водная вытяжка не перестанет давать осадка при доливании насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (эта соль высаливает соль Рейнеке). Комплекс, полученный высаливанием раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отсасывают, сушат на воздухе и хранят в банке с притертой пробкой. Выход — 35—40 г.

Имеется иной вариант окончания этого синтеза. После измельчения полученной красной массы ее обрабатывают горячим спиртом и экстрагируют избыток  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . К сухому остатку приливается вода, и вся масса хорошо перемешивается. Соль Рейнеке высаливают концентрированным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Свойства: рубиново-красные, блестящие светочувствительные чешуйки. При нагревании до  $160^\circ$  соль теряет кристаллизационную воду, при этом образуются ярко-красные кубики и ромбические додекаэдры. При комнатной температуре соль снова притягивает воду из воздуха. Соединение легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне, нерастворимо в бензоле. Соль Рейнеке разлагается кипящими водой и спиртом. Водные растворы соли постепенно разлагаются, причем раствор синеет и выделяется свободный цианистый водород (осторожно!). При нагревании с раствором щелочи комплекс постепенно разлагается, выделяя аммиак и образуя гидрат окиси трехвалентного хрома:



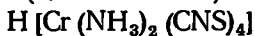
В кислотах соль, напротив, устойчива<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Он состоит главным образом из соли Морланда, т. е. гуанидиновой соли кислоты Рейнеке.

<sup>2</sup> Определение соли Рейнеке окислением хлорамином Т описано в [281].

## Тетрароданоdiamминхромовая кислота [167]

(Кислота Рейнеке)



Сущность синтеза сводится к следующему: готовят концентрированный водный раствор  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$  и добавляют немного больше эквивалентного количества соляной кислоты. Переводят всю массу в делительную воронку, добавляют эфир и встряхивают. Образующаяся кислота Рейнеке экстрагируется эфиром (темно-красная окраска). При добавлении  $\text{NaCl}$  выделение кислоты протекает лучше. Эфирный раствор помещают в вакуум-эксикатор над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Через несколько дней, когда красная масса выпадает в виде осадка, ее перекристаллизовывают из нагретой до  $50^\circ$  воды. Перекристаллизацию проводят дважды.

Свойства: красные листочки, хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне.

В литературе описаны и другие методы получения этого соединения [168].

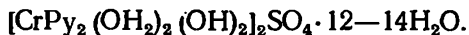
## Дисалицилатодiamминхромат аммония [169]



Охлаждают насыщенный аммиачный раствор салицилата аммония и хлорного хрома (отношение  $\text{Cr}:\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} = 20:1$ ). Через сутки из синего раствора выделяется розовый осадок. Его отфильтровывают, промывают ацетоном, эфиром и высушивают при  $100^\circ$ .

Свойства: розовые иглообразные кристаллы, растворяющиеся в воде и спирте с образованием фиолетовых растворов.

## Дигидроксодиаквадипиридинхромисульфат [170]



К водному раствору кислого тетраквадипиридинхромисульфата  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{HSO}_4$  осторожно добавляют маленькими порциями аммиак. Вначале образуется серый с синеватым оттенком моногидроксосульфат, который при дальнейшем добавлении аммиака переходит в серый с фиолетовым оттенком хорошо кристаллизующийся дигидроксосульфат. Аммиак добавляют до тех пор, пока будет хорошо ощутим запах. Продукт быстро отсасывают и хорошо промывают водой.

Полученное вещество оставляют на пористой керамиковой пластинке высыхать на воздухе.

Этот препарат можно получить и иным способом, в частности из тригидроксопроизводного обработкой серной кислотой.

Свойства: кристаллическое вещество. Наиболее растворимо из всех исследованных гидроксосоединений хрома. В большом количестве воды образует раствор грязно-серо-зеленого цвета. При обработке минеральными кислотами этот раствор тотчас принимает красную окраску. Если водный раствор стоит в течение нескольких часов, он меняет окраску и из серо-зеленого становится чисто-зеленым, после этого при действии минеральных кислот красная окраска больше не появляется.

Моногидроксотриакводипиридин-  
хромироданид [170]  
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_3(\text{OH})](\text{SCN})_2$

Один грамм тетраквидапиридинхромхлорида  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$  растворяют в возможно меньшем количестве воды и добавляют сюда холодный насыщенный раствор, содержащий 3 г роданистого аммония. При растирании стеклянной палочкой сразу выделяется фиолетовое с красным оттенком кристаллическое вещество, которое быстро отсасывают и промывают водой. Высушивают полученный продукт на воздухе.

Свойства: вещество растворимо в большом количестве воды, окрашивает раствор в серый цвет с зеленым оттенком. Проба с хлорным железом дает ярко-красное окрашивание (роданид железа). Раствор показывает слабокислую реакцию.

Дихлородиакводипиридин-  
хроминитрат [171]  
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

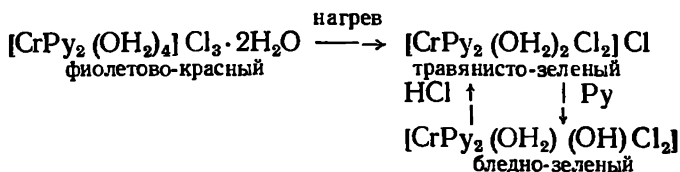
Для получения этой соли обливают  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Cl}_2]$  концентрированной азотной кислотой, отчего исходный продукт превращается в кристаллическую травянисто-зеленую массу, которую отжимают на пористой керамической пластинке. Сухой остаток растворяют в возможно меньшем количестве разбавленной азотной кислоты и добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты. Через некоторое время выкристаллизовывается нужная соль.

Внешний вид: зеленые прозрачные иглы.

Дихлорогидроксоакводипиридинхром [170]  
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Cl}_2]$

Высушенный зеленый сырой продукт, который получается в результате нагревания тетраквидапиридинхромхлорида в запаянной трубке, растирают с водой, содержащей соляную кислоту, причем образуется зеленый раствор и выделяется в виде

желто-зеленого порошка трихлороакводипиридинхром  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К отфильтрованной жидкости по каплям добавляют пиридин, пока не образуется осадок, последний тотчас отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Так как образующееся вещество загрязнено, необходимо добавлением концентрированной  $\text{HCl}$  перевести его в дихлордиакводипиридинхромхлорид, а последний растворить в воде, содержащей соляную кислоту, и из этого раствора опять осадить пиридином дихлоргидроксохромисоль. Схему процесса можно представить в таком виде:

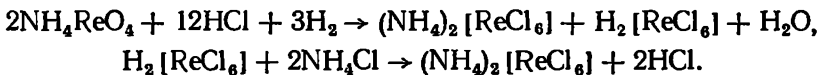


Свойства: чистый дихлоргидроксоакводипиридинхром представляет собой бледно-зеленый мелкокристаллический порошок, который при длительном лежании на воздухе разлагается. Он не растворяется в воде, этиловом и метиловом спирте, хлороформе и ледяной уксусной кислоте. Напротив, легко растворяется (с зеленой окраской) в разбавленных минеральных кислотах: соляной, бромистоводородной, серной и азотной.

## § 5. Координационные соединения других металло-ионов

### Гексахлороренат аммония [283] $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$

В основу синтеза положен метод восстановления перрената аммония в солянокислом растворе водородом при повышенном давлении по реакции



Фарфоровый стакан, наполненный смесью 1 г перрената аммония с 100 мл соляной кислоты ( $d = 1,19$ ), помещают в автоклав, в который вводится водород под давлением 25—30 ат. Затем автоклав нагревают в течение трех часов при температуре 250—270°. Раствор приобретает темно-зеленый цвет (при нагревании выше 270° он принимает синюю окраску), а на дне и стенках сосуда осаждаются кристаллы гексахлорорената. Выход — 55—60%. Из маточного раствора можно дополнительно выделить осадок хлорорената, добавив к нему хлористого аммония. В этом случае выход увеличивается до 95—96%.



Свойства: кристаллы желто-зеленого цвета, имеют форму октаэдра. Хорошо растворимы в разбавленных неорганических кислотах. В водных растворах при температуре 17—20° гидролизуется. Соединение парамагнитно. При термическом разложении хлорорената аммония в токе азота можно получить металлический рений высокой чистоты.

### Гексахлороренат пиридиния [283]



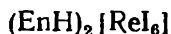
Навеску хлорорената аммония (1—2 г) растворяют в разбавленной соляной кислоте (1:1) и к раствору по каплям добавляют рассчитанное количество пиридина. Последний берется из расчета 2 моль на 1 моль  $(\text{NH}_4)_2 [\text{ReCl}_6]$ .

При охлаждении раствора выпадает кристаллический осадок соединения. Его отфильтровывают и тщательно отмывают от избытка соляной кислоты спиртом и эфиром. Осадок высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

Свойства: бледно-зеленые кристаллы, имеющие форму игл или пластинок в зависимости от способа кристаллизации. В воде растворим хорошо. С повышением температуры растворимость увеличивается. При температуре 80° наступает гидролиз. При действии раствора нитрата серебра выпадает оранжевый осадок  $\text{Ag}_2 [\text{ReCl}_6]$ .

Аналогично можно получить хлороренат этилендиаминия.

### Гексаиодоренат этилендиаминия [284]



1—2 г мелко растертого гексахлорорената этилендиаминия в 30—40 мл свежеперегнанной 43—57%-ной HI нагревают в круглодонной колбе. Раствор с осадком переносят в кристаллизатор. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают безводным этанолом и эфиром, а затем высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

Свойства: черные блестящие шестигранники, устойчивые на воздухе. Не растворяются в безводном спирте и эфире, трудно растворяются в HI, при комнатной температуре вещество гидролизуется. Выход — 96—97%.

### Диацетилацетонатодипиридин ванадия [285]

Синтез проводится в атмосфере азота, а растворители предварительно насыщаются азотом.

К водному раствору, содержащему 2,55 г  $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и небольшое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 2 мл ацетилацетона. Смесь

перемешивают и добавляют к ней 5 мл пиридина. Раствор становится синим: из него выпадают темно-синие кристаллы.

Для очистки сырой продукт растворяют в этаноле, содержащем небольшое количество пиридина, и перекристаллизовывают добавлением воды к этому раствору.

Свойства: темно-синее вещество, кристаллизующееся в виде призм, растворимо в хлороформе, бензоле, пиридине, спирте. При этом образуется голубой раствор. В воде вещество нерастворимо. На воздухе соединение быстро окисляется, адсорбирует влагу и становится вязким.

### Комплексные соединения никеля с бис-тиосемикарбазоном ацетилацетона [286]



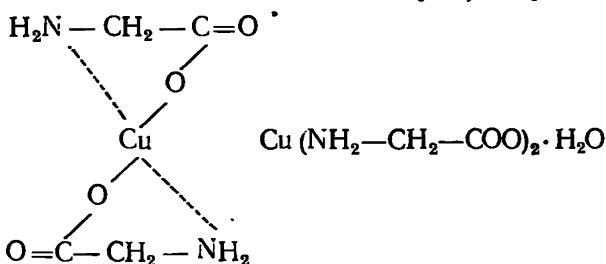
К раствору, содержащему 2,46 г (10 м моль) бис-тиосемикарбазона ацетилацетона в 350 мл метилового спирта, прибавляют горячий метанольный раствор эквивалентного количества хлорида никеля.

При охлаждении выпадает коричнево-зеленый мелкокристаллический осадок, имеющий под микроскопом вид зеленых пластинок. Осадок переносят на фильтр, промывают метиловым спиртом и эфиром. Выход — 2,21 г (65 % от теории).

Свойства: вещество слабо растворяется в воде и метиловом спирте, не растворяется в эфире<sup>1</sup>.

### ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### Гликоколят меди<sup>2</sup> [173, 174]



*Игольчатая модификация.* В основу метода положено взаимодействие раствора гликокола со свежесажженной гидроокисью меди, взятой в избытке. Последнюю получают смешением растворов Ва (ОН)<sub>2</sub> и CuSO<sub>4</sub> в таких соотношениях, чтобы получен-

<sup>1</sup> Описанные бис-тиосемикарбазоны α- и γ-дикетонов ведут себя как четырехдентатные лиганды.

<sup>2</sup> При действии на раствор Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O в жидком аммиаке NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH получают комплексное соединение Cu(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub>.

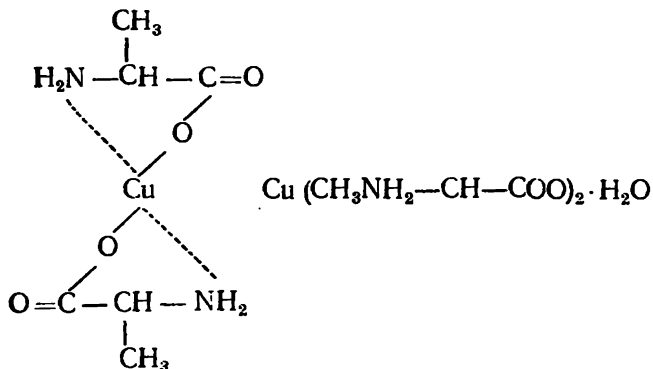
ный раствор перестал показывать на лакмус щелочную реакцию. Водную суспензию  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с примесью  $\text{BaSO}_4$  нагревают несколько часов на водяной бане с раствором гликокола, а затем кипятят 30 минут. Осадок  $\text{BaSO}_4$  и избыточной окиси меди отфильтровывают, а темно-синий фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Из охлажденного раствора выпадают кристаллы в виде бледно-голубых игл.

**Пластинчатая модификация.** Пластинчатая модификация гликоколята меди образуется при кипячении игольчатой модификации в количестве воды, недостаточном для полного растворения. Для этого готовят кашичу из 2—3 г соли и 7—10 мл воды. При нагревании этой массы в колбочке наблюдается переход нерастворившихся иголок в пластинки темно-синего цвета. Наблюдения взятого образца под микроскопом показывают, какая часть перешла в пластинки. Если еще остаются иголки, продолжают нагревать массу, пока взятая проба под микроскопом покажет полный переход иголок в пластинки.

Убедившись в полном превращении одной модификации в другую, быстро переводят всю массу на предварительно прогретый горячей водой стеклянный фильтр и отсасывают раствор. Полученные на фильтре пластинки промывают 1—2 раза холодной водой и несколько раз спиртом. Препарат высушивают при температуре 40—50°.

Свойства: растворимость при 25° игольчатой модификации — 0,0393 моль/л, пластинчатой модификации — 0,0246 моль/л. При 105° игольчатая модификация не обезвоживается. Обезвоживание вызывается продолжительной сушкой при температуре > 130° (иногда замечается частичное разложение). При 105° пластинчатая модификация легко обезвоживается за 1—2 часа. В результате перекристаллизации обеих форм из раствора в первую очередь выделяется игольчатая модификация. Обе модификации в водном растворе — практически неэлектролиты. Действие на растворы гликоколята меди соляной или серной кислоты вызывает изменение синего цвета раствора до бледно-голубого, характерного для гидратированного иона меди. При действии водного раствора аммиака — наоборот, происходит усиление синей окраски раствора; это связано с размыканием комплекса и образованием иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

М. С. Новаковский и В. П. Батюк [175] разработали быстрый метод получения гликоколята меди, заключающийся в следующем: к водной суспензии из 2 г  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  в 30 мл воды добавляют 6 г гликокола и нагревают. Образующийся раствор соли кипятят до тех пор, пока на стенках и на дне конуса не образуются характерные чешуйки пластинчатой модификации гликоколята меди. При получении игольчатой модификации раствор соли упаривают на водяной бане до появления пленки и затем ставят на кристаллизацию.



**Игольчатая модификация.** К водной суспензии свежеполученного гидрата окиси меди (см. предыдущую задачу) добавляют раствор аминопропионовой кислоты с таким расчетом, чтобы обеспечить небольшой избыток гидрата окиси меди. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2—3 часов, а затем на голом огне еще в течение одного часа. Отделяют твердую фазу, а сине-голубой раствор упаривают на водяной бане до появления пленки. Из охлажденного раствора выпадают кристаллы в виде призматических игл. Выход — 90% по отношению к теоретически затраченному аланину (аминопропионовой кислоте).

Свойства: цвет интенсивно-синий. Потеря кристаллизационной воды заметна только при температуре 125—130° (при этом вещество частично разлагается).

**Пластиночная модификация.** Из игольчатой модификации берут произвольное количество, растворяют в воде. Раствор вначале упаривают на водяной бане, а потом на сетке до появления пленки на поверхности раствора. Полученный минимальный объем раствора в горячем состоянии разбавляют двойным объемом спирта. В результате выпадает пластиночная модификация аланината меди. Дав осадку немного постоять, его отделяют от раствора фильтрованием через стеклянный фильтр.

Свойства: высушенная при 40° модификация не содержит кристаллизационной воды, при 120° разлагается. Растворимость пластиночной модификации 0,588 г на 100 г раствора. Растворимость игольчатой модификации меняется со временем. По истечении 0,5—1 часа она составляет в среднем 0,61—0,62 г на 100 г раствора. В дальнейшем растворимость падает, достигая цифры, весьма близкой к растворимости пластиночной модификации.

**Примечание.** Можно также легко получить обе модификации аланината меди быстрым методом из  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  подобно глиноколяту меди.

Триаланиновые производные хрома [179]  
[CrAn<sub>2</sub> (AnH) Cl], [CrAn (AnH)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>], [Cr (AnH)<sub>3</sub> Cl<sub>3</sub>]

Эти соединения получаются действием соляной кислоты на аланинат хрома.

Последний можно получить путем взаимодействия растворов хлорного хрома с α-аланином [180] или действуя избытком α-аминокислоты на водный раствор пурпуреохлорида хрома [Cr (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> Cl] Cl<sub>2</sub> при температуре кипения раствора [181].

Полученный при этом окрашенный в темно-красный цвет раствор фильтруют, а затем продолжают кипятить до тех пор, пока не выделится большая часть аммиака.

При охлаждении из раствора выкристаллизовываются маленькие иголки розового цвета, являющиеся аланинатом хрома CrAn<sub>3</sub>, циклическое строение которого аналогично аланинату меди (см. выше).

Для получения производных [CrAn<sub>2</sub> (AnH) Cl] и других берется навеска аланината хрома (несколько десятых грамма), добавляется 10—20 мл воды и приливается из бюретки требуемый объем 0,1 н. соляной кислоты, рассчитанный так, чтобы на 1 моль CrAn<sub>3</sub> приходилось 1, 2 и 3 моля HCl соответственно.

Каждую смесь нагревают до кипения, пока не растворится твердая фаза.

Растворы солей (красные или красно-фиолетовые) выпаривают досуха.

Образуются хорошо кристаллизующиеся, окрашенные, жадно притягивающие влагу вещества.

[CrAn<sub>2</sub> (AnH) Cl] — кристаллы вишнево-красного цвета, растворяясь в воде, образуют ярко-красный раствор. Данные анализа: Найдено, %: Cr 14,81; 14,60; Cl 9,82; 9,79.

Вычислено, %: Cr 14,74; Cl 10,05.

[CrAn (AnH)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] — красно-фиолетовые кристаллы.

Раствор красно-фиолетового цвета.

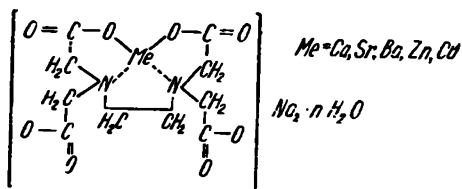
[Cr (AnH)<sub>3</sub> Cl<sub>3</sub>] — кристаллы зеленого цвета.

Таким образом, вводя ионы водорода, мы легко осуществляем замыкание циклов.

Последний из этих представителей можно назвать аналогом трихлортриаммин-хрома [Cr (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Cl<sub>3</sub>]. Он уже не относится к внутриккомплексным соединениям.

Можно осуществить и обратный процесс — замыкание циклов. Для этого надо вводить гидроксильные ионы.

**Внутрикомплексные соединения солей  
металлов II группы периодической  
системы с трилоном Б<sup>1</sup> [182]**



К водной суспензии трилона Б (4,4 г) прибавляют постепенно 0,02 н. раствор гидроокиси натрия до полного растворения соли.

В получившийся прозрачный раствор всыпают сухой порошок углекислой соли (в случае приготовления цинкового соединения берут окись цинка).

В присутствии осадка углекислой соли раствор кипятят в течение 40—50 мин, после чего горячим фильтруют через стеклянный фильтр. Фильтрат выпаривают на водяной бане до образования сиропообразной массы. По охлаждении ее добавляют метиловый спирт. Оставляют стоять, периодически встряхивая массу, пока не выпадет осадок. Последний отфильтровывают, промывают водно-спиртовой смесью, спиртом и эфиром и высушивают в сушильном шкафу при 50—80°.

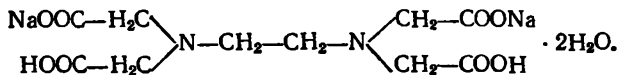
Свойства: белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, незначительно в спирте и практически не растворимые в эфире и бензоле. Водные растворы соединений обнаруживают щелочную реакцию на лакмус. Прибавление оксалата аммония не вызывает образования осадка.

**Комплексные соединения  
с диантипирилметаном [196]**

1. При доливании к кислому раствору бромида кадмия раствора диантипирилметана выделяется белый кристаллический осадок. Его перекристаллизовывают из спирта и высушивают при 110°. Состав соответствует формуле  $(\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4)_2 \text{H}_2 [\text{CdBr}_4]$ .

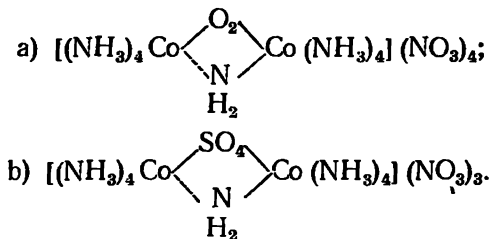
2. При добавлении к комплексному иону  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  кислого раствора диантипирилметана выделяется трудно растворимое соединение голубого цвета  $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4)_2 \text{H}_2 [\text{Co}(\text{CNS})_4]$ .

<sup>1</sup> Так называется натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты



Сульфат Вортмана [184, 185]

Вортмановский сульфат — это смесь двух веществ, кристаллизирующихся в условиях совместного получения: а) октамин-μ-амино-μ-пероксиобальте-кобальтинитрата и б) октамин-μ-амино-μ-сульфато-дикобальтинитрата:



Исходным веществом для получения препарата служит  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 100 г его растворяют в 100 мл воды, и раствор этот смешивают с 1 л 20%-ного водного раствора аммиака. Полученный раствор, окрашенный в коричнево-красный цвет, окисляют пропусканием через него воздуха в течение 8 часов при температуре 30—32°C. Следует избегать чрезмерно сильного перемешивания раствора током воздуха. Окисленный таким способом раствор оставляют стоять на 14 часов. После этого его делят на 2 равных объема, каждый из которых в течение 4—5 часов медленно по каплям нейтрализуют разбавленной (1:5) серной кислотой. Температура раствора при нейтрализации не должна повышаться выше +5°, для этого сосуд со смесью погружают в охлаждающую смесь. Начало сильного выделения газа и изменение цвета жидкости на красный служит признаком конца нейтрализации. Из нейтрализованного раствора через несколько часов стояния выпадает коричневого (до коричнево-черного) цвета осадок, состоящий из маленьких чешуек с шелковистым блеском. Осадок отфильтровывают от раствора, промывают холодной водой до тех пор, пока промывные воды (вначале красные) не делаются бесцветными. При этих условиях выход вортмановского сульфата достигает до 20 г.

Разделение полученной смеси двух комплексов сводится к обработке смеси азотной кислотой.

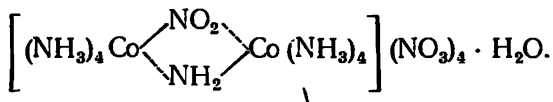
25 г сульфата Вортмана смешивают с двойным по весу количеством концентрированной азотной кислоты, растирают смесь в ступке до образования полужидкой кашицеобразной массы сиреневого цвета, постепенно сгущающейся до твердого состояния. Твердую массу оставляют стоять на 8—10 часов. Затем ее растирают, добавляя небольшие количества воды, отфильтровывают и промывают холодной водой до полного удаления кислоты.

Этот фильтрат отбрасывают. При дальнейшей промывке одна из составных частей смеси — зеленая соль постепенно растворяется. Фильтрат зеленого цвета собирают, а промывку осадка продолжают до появления красного оттенка в промывной воде. На фильтре остается менее растворимая соль вортмановской смеси: октамин-μ-амино-μ-сульфатодикобальтинитрат — вещество сиреневого цвета.

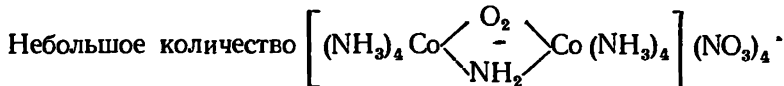
К зеленому фильтрату добавляют разбавленной (1 : 1) азотной кислоты до полного осаждения из него светло-зеленых, похожих на вату кристаллов. Эти кристаллы представляют собой октамин-μ-амино-μ-пероксокобальте-кобальтинитрат. Такой комплекс является продуктом более глубокого окисления и содержит кобальт в двух разных степенях окисления — трех- и четырехвалентный. Обе соли можно перекристаллизовать из холодной воды, слегка подкисленной  $\text{HNO}_3$ . Кристаллы отсасывают, промывают спиртом до удаления кислоты и сушат на воздухе, а затем в эксикаторе над концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из 25 г вортмановского сульфата получают 17 г красного нитрата и 5 г зеленого.

#### О к т а м и н - μ - а м и н о - μ - н и т р о д и к о б а л ь т и н и т р а т [186]



В качестве исходного продукта для синтеза берут полученный зеленый октамин-μ-амино-μ-пероксокобальте-кобальтинитрат. При обработке азотистой кислотой четырехвалентный кобальт восстанавливается до трехвалентного, а место пероксогруппы замещает  $\text{NO}_2$ -группа, которая весьма прочно удерживается в соединении.



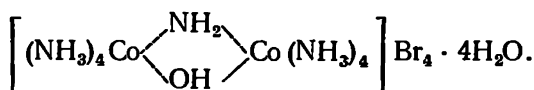
растирают с малым количеством воды, подкисленной  $\text{HNO}_3$ . К полученной взвеси прибавляют насыщенный при нагревании раствор нитрита натрия. Зеленая соль постепенно меняет свой цвет сначала на грязно-коричневый, а затем на желто-оранжевый. После полного исчезновения зеленых крупинок массу отсасывают и промывают на фильтре вначале очень небольшим количеством воды, затем спиртом до удаления следов кислоты.

Выход продукта составляет почти 100% по отношению к взятому количеству зеленого пероксосоединения. Для очистки соль перекристаллизовывают из слегка нагретого водного раствора, подкисленного  $\text{HNO}_3$ . Продукт высушивают на воздухе и в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

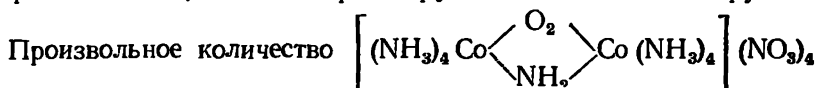


Свойства: тонкие, длинные шелковистые иголки желто-оранжевого цвета, очень хорошо растворимые в воде.

### Октамин-μ-амино-μ-дицикобальтибромид [186]



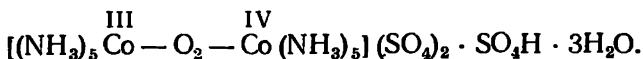
В качестве исходного продукта для синтеза берут октамин-μ-амино-μ-пероксокобальте-кобальтинитрат. Получение препарата основано на восстановлении четырехвалентного кобальта в трехвалентный, место пероксогруппы замещает OH-группа.



растворяют в возможно малом количестве воды. Раствор подкисляют концентрированной уксусной кислотой и добавляют малыми порциями кристаллический KJ до превращения зеленой окраски раствора в коричнево-красную. Затем добавляют раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до тех пор, пока вся масса не приобретет красную окраску. Через несколько минут из раствора выпадает кристаллический осадок темно-красного цвета. Его отсасывают, промывают водой, затем спиртом и высушивают на воздухе. Сухой продукт растирают в ступке вместе с водой и кристаллическим  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Оставшееся в ступке нерастворенное красное вещество отфильтровывают, переводят в ступку и опять растирают с водой, пока оно целиком не перейдет в раствор. При добавлении к раствору  $\text{NH}_4\text{Br}$  выпадает красный кристаллический осадок. Для очистки соли ее растворяют в воде и вторично осаждают бромидом аммония. Выделенную соль промывают небольшим количеством воды, затем спиртом и высушивают в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Свойства: кристаллы красного цвета, хорошо растворимые в воде.

### Декамин-μ-пероксокобальте-кобальтисульфат [126, 187]



Строение катиона этой соли показано на рис. 23.

Для изготовления препарата берутся следующие исходные вещества:

- 50 мл 1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
- 100 мл концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- 100 мл воды;
- 50 мл 1 М раствора  $\text{CoSO}_4$ ;

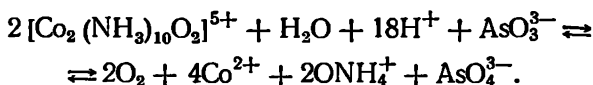
50 мл 1 М раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
50 мл 1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Все это сливается в приведенной последовательности, причем после каждого добавления жидкость сильно встряхивают.

После добавления последнего раствора смесь оставляют в спокойном состоянии на 10—15 минут. Раствор, находящийся над мелкокристаллическим зеленым осадком, сливают возможно полнее сифоном, затем отфильтровывают осадок, промывают его разбавленным раствором аммиака, наконец, спиртом и отсасывают. Сырой продукт растворяют как можно быстрее в 25-кратном количестве  $2\text{н} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до  $80\text{—}85^\circ$ , тотчас фильтруют и оставляют стоять для кристаллизации на один день.

Получают 3—5 г чистого продукта.

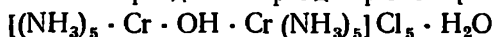
В основу анализа этой соли положено восстановление ее в разбавленном сернокислотном растворе мышьяковистой кислотой в присутствии следов  $\text{OsO}_4$  как катализатора. Уравнение процесса



Выделившийся кислород улавливают вместе с двуокисью углерода в азотометре. В одной части раствора оттитровывают обратно растворами  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , а затем  $\text{FeSO}_4$  избыток трехвалентного мышьяка, в другой определяют кобальт осаждением о-оксихинолином с броматметрическим окончанием.

Свойства: зелено-черные блестящие призмы. В холодной разбавленной серной кислоте почти не растворяются. При  $50\text{—}60^\circ$  растворимость возрастает.

Нормальный родохлорид хрома [126, 188].



К 20 г растертого в порошок  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  добавляют при перемешивании 25 мл спирта и 65 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный зеленый раствор соли хрома (III) еще в теплом виде (при температуре  $50^\circ$ ) восстанавливают цинком без доступа воздуха в приборе, изображенном на рис. 24.

Цинковых стружек добавляют втрое больше, чем требуется по расчету. Сначала пропускают образующийся водород через коленчатую стеклянную трубку и наполняют ее водородом. Затем открывают зажим 1, закрывают зажим 2 и продвигают коленчатую трубку почти до дна колбы. Когда раствор приобретает синюю окраску, открывают зажим 2 и закрывают зажим 1. Образующийся водород медленно вытесняет раствор  $\text{CrCl}_2$  через согнутую трубку, в которой имеется шариковое расширение, наполненное стеклянной ватой для задержки захваченных кусоч-

ков цинка. Синий раствор вытесняют давлением водорода в охлажденную льдом смесь из 165 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 250 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор соли хрома (II) сливают от нерастворившегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и обрабатывают при сильном встряхивании кислородом. При этом жидкость окрашивается в красный цвет, и из нее выделяется значительное количество родохлорида хрома.

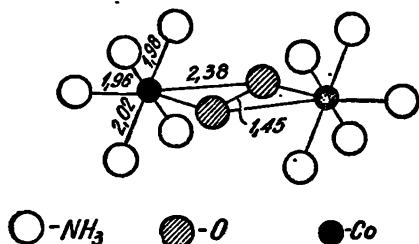


Рис. 23. Конфигурация иона  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ .

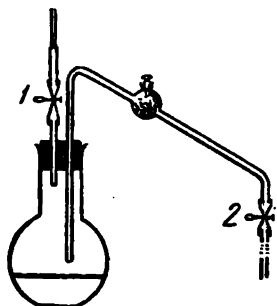


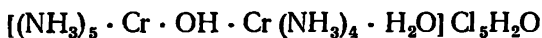
Рис. 24. Установка для восстановления  $\text{CrCl}_3$  в  $\text{CrCl}_2$ .

Отсасывают соль и промывают ее сначала смесью из двух объемов воды и одного объема концентрированной соляной кислоты, затем один раз холодной водой. Родохлорид хрома растворяют в холодной воде и выливают этот раствор в охлажденную смесь из двух объемов концентрированной соляной кислоты с одним объемом воды.

Выпавший родохлорид промывают разбавленной вдвое соляной кислотой, затем спиртом до удаления следов кислоты и высушивают на воздухе. Выход — 8 г.

Свойства: светло-красные иглы из очень хороших стройных призм. Кристаллизационная вода при высушивании легко удаляется, но на воздухе быстро присоединяется.

### Аквоэритрохлорид хрома [189]

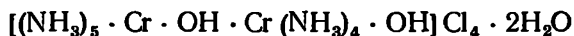


100 г н. родохлорида растворяют в 800 мл 2 н. водного раствора аммиака. Синий раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 4. Через полчаса к раствору, охлажденному льдом, добавляют при помешивании по каплям 1200 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавшие кристаллы промывают разбавленной соляной кислотой. Выход — 90% от теории.

Для очистки раствор, содержащий 10 г соли в 60 мл воды, осаждают, добавляя 40 мл концентрированной соляной кислоты.

Свойства: темно-красный блестящий кристаллический порошок. При высушивании соли во внутреннюю сферу комплекса вступает хлорид-ион, образуя хлорэритрохлорид, причем окраска меняется с красной на фиолетовую. Эта реакция на воздухе при 90° протекает полностью за 5 часов. При комнатной температуре вес остается постоянным. Аквоэритрохлорид под действием соляной кислоты расщепляется на хлоропентаминхлорид и хлороаквотетраминхлорид.

#### Гидроксоэритрохлорид хрома [189]



10 г чистого аквоэритрохлорида хрома растворяют в 80 мл охлажденной льдом воды, добавляют 20 мл 2 н. аммиака при 0° по каплям при перемешивании и осаждают 200 мл спирта. При этом выпадает синтезируемая соль. Выход — 88% от теории.

Внешний вид: блестящий фиолетово-коричневый кристаллический порошок.

#### Хлорэритрохлорид хрома [189]

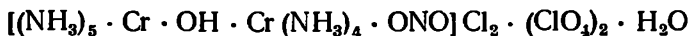


10 г чистого аквоэритрохлорида хрома нагревают в сушильном шкафу при 90°, пока не достигается потеря в весе 0,74 г, что отвечает потере двух молекул воды. Для этого требуется примерно 5—10 часов. Красные кристаллы при этом превращаются в коричнево-фиолетовые и растрескавшиеся, но сохраняют свой блеск.

Для перекристаллизации порошок растворяют в 1600 мл воды при комнатной температуре, отсасывают через нутч-фильтр № 4 в охлажденный льдом приемник и осаждают в течение 30 минут по каплям 200 мл 10%-ной соляной кислоты. Выход — около 97% от теории.

Свойства: коричневато-фиолетовый кристаллический порошок из очень маленьких, но хорошо сформированных бипирамид. Удаление воды из перекристаллизованного продукта так же, как и при обезвоживании аквоэритро соли в вакууме, весьма продолжительно.

#### Нитритоэритрохлоридперхлорат хрома [189]

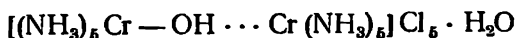


Растворяют 10 г аквоэритрохлорида хрома в 200 мл воды, добавляют 5 капель ледяной уксусной кислоты и 20 мл насыщенного раствора  $\text{NaClO}_4$ . Смесь фильтруют и к ней добавляют

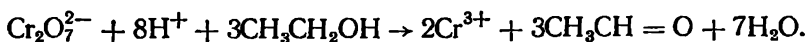
отфильтрованный раствор из 5 г нитрита натрия в 20 мл воды, после чего все ставят в криостат. За несколько минут выпадает главная масса кристаллов соли. Через час осадок отсасывают и промывают его разбавленным спиртом, затем спиртом и эфиром. Выход — 79% от теории.

Свойства: красный крупнокристаллический порошок из компактных призм, квадратных листов или заостренных бипирамид.

Декаммин-ол-дихромхлорид (родохлорид  
хрома) [118, 190, 191]



Исходным веществом для получения родосолей, к которым относится и данная соль, является дихлорид хрома (II), получающийся восстановлением хромпика по методу Христенсена [194]:

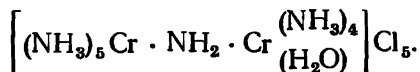


В колбу емкостью 100 мл всыпают 12 г тонкорастертого хромпика, добавляют туда 7,2 мл этилового спирта и 28,2 мл химически чистой концентрированной соляной кислоты. Реакция протекает очень энергично и сопровождается выделением большого количества тепла. В результате реакции образуется раствор зеленого цвета, содержащий соль трехвалентного хрома. Для восстановления последнего в коническую колбу емкостью 250 мл помещают 4—5 цинковых палочек и туда выливают еще теплый полученный зеленый раствор. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставлена отводная трубка, а во второе — делительная воронка. Через делительную воронку вводят 10 мл концентрированной соляной кислоты (а затем постепенно добавляют небольшое количество разбавленной соляной кислоты). Реакция протекает с энергичным выделением водорода, цвет раствора меняется на голубой. Этот голубой раствор, отделенный от цинка, быстро приливают к смеси, которая приготовлена из 250 мл концентрированного раствора аммиака и 100 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , помещенной в литровую колбу.

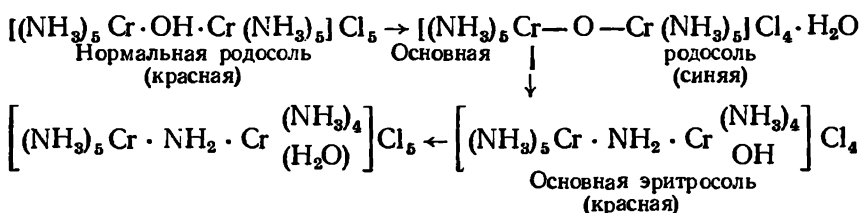
Всю эту массу встряхивают. При этом цвет ее меняется на грязно-голубой, а через несколько минут выпадает осадок карминово-красного цвета. Последний фильтруют, промывают соляной кислотой (1:2) и небольшим количеством холодной воды.

Для получения чистого препарата осадок растворяют в холодной воде и осаждают  $\text{HCl}$  (1:2). Затем его отфильтровывают, промывают спиртом до полного удаления кислоты, высушивают на воздухе и в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выход — 4 г.

Свойства: кристаллический осадок карминово-красного цвета, состоящий из тонких блестящих иголок. Растворим в воде.



Получение этой соли из родохлорида протекает по следующей схеме:

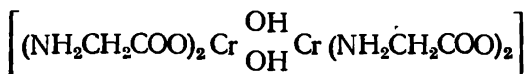


7 г родохлорида хрома растворяют в 50 мл 2 н. раствора аммиака. Полученный раствор с индигово-синей окраской при стоянии за 15—20 минут приобретает карминово-красный цвет. При добавлении к охлажденному льдом раствору 100 мл охлажденной льдом концентрированной соляной кислоты выделяется в осадок эритрохлорид хрома. Полученный продукт отсасывают и промывают небольшим количеством соляной кислоты, затем спиртом и эфиром и высушивают над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Выход — 95 %.

Свойства: кристаллы карминово-красного цвета, растворимы в воде. При нагревании в течение 24 часов до  $100^\circ$  эритрохлорид снова переходит в нормальный родохлорид хрома.

#### Тетраглициндиолдихромисоль [181, 193]



Это соединение является представителем двуядерных внутри-комплексных солей хрома.

Синтез выполняется так: кипятят водный раствор, содержащий 1 моль зеленого или серо-голубого хлорида хрома и 3 моля глицина; к нему медленно добавляют 3 моля  $\text{NaOH}$ . Нагревание продолжают до тех пор, пока жидкость не приобретет темно-красный цвет и из нее не выделится большое количество фиолетовой соли. Последняя должна быть отфильтрована в нагретом состоянии, в противном случае к ней будут примешаны тонкие красные кристаллы. После охлаждения раствор оставляют над серной кислотой под вакуумом, при этом отделяется еще часть фиолетовой соли наряду с большими красными кристаллами побочного продукта. После отфильтровывания и высушивания более тяжелые красные кристаллы отделяются от более легких фиолетовых отмучиванием спиртом, и, таким образом, синтезируемый фиолетовый продукт получают достаточно чистым.

Свойства: осадок кристаллизуется в виде иголок фиолетового цвета. Практически не растворим в холодной и горячей воде. На холоду не растворяется в разбавленных и умеренно концентрированных сильных кислотах.

### ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ<sup>1</sup>

#### Боровольфраматы кобальта и меди [197]



Оба продукта получают обменным разложением боровольфраматов бария с сульфатами кобальта и меди. Для получения боровольфрамата кобальта к 6%-ному раствору боровольфрамата бария добавляют приблизительно 10%-ный раствор сульфата кобальта до полного осаждения сульфата бария, стараясь не вводить избыток  $\text{CoSO}_4$ . Через 16—18 часов раствор боровольфрамата кобальта фильтрованием освобождают от  $\text{BaSO}_4$  и упаривают на водяной бане для выделения кристаллов, которым соответствует формула  $\text{Co}_5\text{H}_8 [\text{B} (\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . Для боровольфрамата меди исходят из боровольфрамата бария и сульфата меди. Синтез проводят аналогично кобальтовой соли. Состав соли  $\text{Cu}_5\text{H}_8 [\text{B} (\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ .

Свойства: а)  $\text{Co}_5\text{H}_8 [\text{B} (\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , растворяясь в воде, образует смородинно-красные растворы с большим удельным весом. Насыщенный при 19° раствор имеет  $d = 3,36—3,37$ .

Растворимость боровольфрамата кобальта по данным Е. А. Никитиной и О. Н. Соколовой приведена в табл. 17.

Таблица 17

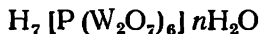
Данные о растворимости боровольфрамата кобальта

Температура, °С	Содержание $\text{Co}_5\text{H}_8 [\text{B} (\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2$ в жидкой фазе, %	Состав твердой фазы, %	
		$\text{Co}_5\text{H}_8 [\text{B} (\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2$	$\text{H}_2\text{O}$
10	58,60	84,72	15,28
20	67,36	85,10	14,90
40	72,74	86,03	13,97
60	76,59	87,76	12,24
80	78,86	88,45	11,55

б)  $\text{Cu}_5\text{H}_8 [\text{B} (\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  образует призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Насыщенный при 20° раствор имеет  $d = 2,6$ .

<sup>1</sup> Недавно опубликован [282] новый метод выделения гетерополикислот в кристаллическом виде.

## Фосфорновольфрамовая кислота. [198]



В 150 мл кипящей воды растворяют 100 г вольфрамата натрия и 16 г моногидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К раствору при перемешивании по каплям добавляют 80 мл концентрированной соляной кислоты. По охлаждении к смеси добавляют эфир, свободный от восстанавливающих примесей, до тех пор, пока после встряхивания не будут образовываться три слоя. Для этого необходимо около 60 мл эфира. Добавляют немного воды.

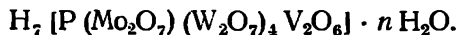
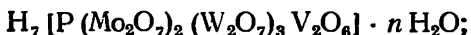
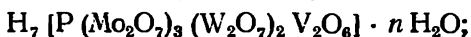
Кислотно-эфирный комплекс (нижний слой) промывают несколько раз водой, к которой добавляют такое количество эфира, чтобы при промывке образовывалось три слоя.

Разрушают кислотно-эфирный комплекс, удаляя эфир путем продувания через жидкость воздуха, свободного от пыли. Выпавшие при этом кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе (исчезновение запаха эфира).

Свойства: белые октаэдры, хорошо растворимые в воде. Водный раствор кислоты на свету восстанавливается. Из водного раствора кислоту можно экстрагировать эфиром, с которым она образует жидкое комплексное соединение, нерастворимое ни в воде, ни в эфире (три слоя).

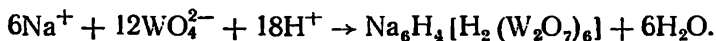
## Тетрагетерополикислоты с центральным атомом фосфора

(содержащие в качестве аддендов одновременно молибден, вольфрам и ванадий в различных соотношениях [199, 200]):



Основные условия синтеза: а) следует брать стехиометрические количества исходных веществ (кроме ванадия, соль которого берется в двухкратном избытке) и б) необходим предварительный перевод нормальных вольфрамата и молибдата в метасоединения.

Получение раствора метавольфрамата натрия из нормального вольфрамата осуществляется по реакции



Навеска  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (хч) растворяется приблизительно в 5-кратном количестве воды при нагревании. К кипящему раствору медленно по каплям при энергичном встряхивании добавляют из бюретки бн. соляную кислоту из расчета 1,5 моля на 1 моль



вольфрамата. Образующийся в процессе титрования осадок  $\text{WO}_3$  при встряхивании растворяется. При добавлении всего указанного количества соляной кислоты образование осадка прекращается.

Молибдат натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (хч), растворенный в 3-кратном количестве воды, таким же путем переводят в метамолибдат. Конечный раствор метамолибдата натрия имеет желтоватую окраску.

В табл. 18 приведены количества исходных веществ для синтеза гетерополиоксидов и количества соляной кислоты (1 : 1) — для перевода вольфрамата и молибдата в метасоединения. Для каждого синтеза требуется, кроме того, 5 г гидрофосфата натрия.

В горячий раствор метавольфрамата вводится горячий раствор метамолибдата, причем раствор окрашивается в темно-красный цвет. Смесь кипятят в течение двух часов в конической колбе (300 мл) с пришлифованным обратным холодильником.

Таблица 18

Количество исходных веществ для синтеза гетерополиоксидов

Формула гетерополиоксидов	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г	6н · HCl, мл	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г	6н · HCl, мл	$\text{NaVO}_3$ , г
(1)	9,2	6,9	27,0	27,5	6,8
(2)	18,4	13,8	20,25	20,65	6,8
(3)	27,5	20,7	13,5	13,8	6,8
(4)	36,85	27,65	6,75	6,9	6,8

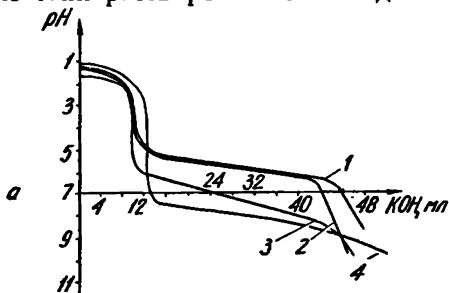
Для извлечения кислоты из раствора соли добавляют эфир и по каплям при перемешивании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). Так как реакция образования эфира экзотермична, следует периодически охлаждать раствор проточной водой. Эфират тетрагетерополиоксидов начинает образовываться при содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 1,8 до 2,5 н. Если во время доливания кислоты образовалась муть, дальнейшее ее прибавление следует прекратить до просветления раствора. Образование эфира прекращается при содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 6,2 до 6,7 н. для тетраоксидов (1) и (2) и при 8—8,5 н. — для тетраоксидов (3) и (4).

После отделения эфира и его разрушения водой при слабом нагревании оставляют раствор на кристаллизацию.

Свойства: все тетраоксиды хорошо кристаллизуются в виде правильных октаэдров красного цвета, как правило, с очень большим и сравнительно постоянным количеством молекул воды ( $n = 29—32$ , а в некоторых образцах 34—36 молей). Физико-химический анализ этих соединений приводит к выводу, что первая тетраоксид пяти-, а остальные шестиосновные, что ставит

под сомнение правильность принятого способа записи их формул. Кристаллы тетракислот хорошо растворяются в бутиловом и изобутиловом спиртах, в ледяной уксусной кислоте и в ацетоне. Из этих растворов они осаждаются купферомом, 8-оксихинолином, диметилглиоксимом и др.

Рис. 25 дает представление о характере кривых титрования различных гетерополикислот щелочью.



Германовольфрам-  
овая кислота  
[201—204]

Наилучшая среда для образования германовольфрам-овой кислоты соответствует  $pH = 3$ ; при больших значениях  $pH$  (до 4,2) происходит значительное разложение гетерополикислот. Для контроля  $pH$  при образовании препарата можно пользоваться метилоранжем (раствор подкисляется до начала перехода окраски в красный цвет).

В синтезе используется паравольфрамат натрия  $Na_6W_7O_{24} \cdot 16H_2O$ , полученный подкислением раствора нормального вольфрамата натрия азотной кислотой при температуре кипения и помешивании.

Для синтеза препарата берут 1,5-кратный избыток паравольфрамата натрия. При меньшем избытке может образоваться не-предельное соединение, а в случае большего избытка препарат бывает загрязнен вольфрамовой кислотой.

25 г нормального вольфрамата натрия (аммонийная соль германовольфрамовой гетерополикислоты трудно растворима, поэтому вольфрамат аммония непригоден)  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  растворяют в 150 мл воды, нагревают до кипения и нейтрализуют азотной кислотой ( $d = 1,14$ ) по лакмусу при кипении и энергичном помешивании. Объем в продолжение всего синтеза должен оставаться постоянным: 150—200 мл.

В раствор добавляют 0,5 г воднорастворимой модификации

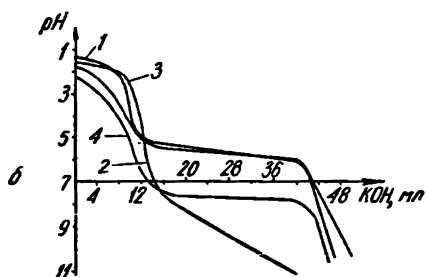


Рис. 25. Кривые титрования кислот.

Группа а:

1— фосфорномолибденованадиевая; 2— германиемолибденованадиевая; 3— германиевольфрамованадиевая; 4— фосфорновольфрамованадиевая.

Группа б:

1— кремнемолибденованадиевая; 2— кремневольфрамованадиевая; 3— фосфорномолибденовая; 4— фосфорновольфрамовая.

твердой  $\text{GeO}_2$  и азотную кислоту ( $d = 1,14$ ) до начала появления кислой реакции по метилоранжу, кипятят 15—20 минут в закрытом стакане, поддерживая постоянный объем, и затем охлаждают. После охлаждения его переносят частями в делительную воронку, добавляют равный объем 60%-ной серной кислоты, трехкратный объем этилового эфира и энергично встряхивают.

После отделения первой порции повторяют несколько раз добавление 60%-ной серной кислоты порциями по 15—20 мл, отделяя каждый раз эфират.

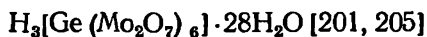
Все порции эфирата соединяют вместе и отмывают от избытка вольфрамовой кислоты, которая сильно адсорбируется из раствора. Для этого эфират разбавляют равным объемом воды, помещают в делительную воронку, добавляют двойной объем 60%-ной серной кислоты, эфир и встряхивают. Промывание повторяют несколько раз до тех пор, пока эфират при разбавлении водой уже не будет образовывать муть.

Из раствора эфирата удаляют эфир продуванием воздуха при нагревании на водяной бане до 60—70° и оставляют кристаллизаться в эксикаторе над серной кислотой.

Перекристаллизацию производят из небольшого объема горячей воды. Упаривать раствор нельзя, так как при этом гетерополикислота разлагается.

Выход продукта — 80% теоретического количества.

### Германомолибденовая кислота



Растворив 1 г двуокиси германия в 15—20 мл воды, добавляют горячий раствор, содержащий 25 г парамолибдата натрия в 80—85 мл воды.

К смеси, окрашенной в лимонно-желтый цвет, добавляют 9 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  небольшими порциями до тех пор, пока общая концентрация ее станет равной 0,3—4,0 н. (в этих условиях наиболее полно образуется синтезируемая гетерополикислота). Образовавшийся ярко-желтый раствор кипятят в течение 5 минут, охлаждают, переносят в делительную воронку, добавляют двукратный объем абсолютного этилового эфира и 9 н. серную кислоту порциями по 5 мл, энергично встряхивают и отделяют эфират германомолибденовой кислоты.

Весь полученный эфират разбавляют небольшим количеством воды и оставляют кристаллизоваться на воздухе.

Выход продукта — свыше 90%.

Свойства: кристаллы желтого цвета, легко выветриваются на воздухе, превращаясь в нерастворимый в воде желтый порошок

Триэтилендиаминкобальтиполибромид [206]  
 $[\text{CoEt}_3]\text{Br}_3 \cdot \text{Br}_2$

К раствору 2 г триэтилендиаминкобальтихлорида  $[\text{CoEt}_3]\text{Cl}_3$  в 50 мл воды приливают раствор, содержащий 5 мл брома в 30 мл концентрированной бромистоводородной кислоты. Выпавший осадок отсасывают, затем отжимают на фарфоровой пластинке и сушат в вакууме над серной кислотой. Выход — около 3,9 г.

Свойства: ярко-оранжевые кристаллы, трудно растворимые в воде. Промывание спиртом и эфиром уменьшает количество брома в молекуле соли на  $\text{Br}_2$ .

Транс-динитротетрааминкобальти-  
 полибромид [206]  
 $1,6-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$

Растворяют 2 г  $1,6-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  в 200 мл теплой воды и приливают 50 мл раствора брома в 30%-ном растворе NaBr (15 мл брома растворяют в 100 мл 30%-ного раствора NaBr). Выпавший осадок отсасывают, отжимают на фарфоровой пластинке и сушат в вакууме над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и натронной известью. Выход — около 3,7 г.

Свойства: блестящие кристаллы в виде желтых пластинок, плохо растворимые в воде.

Цис-динитродиэтилендиаминкобальти-  
 полибромид [206]  
 $1,2-[\text{CoEt}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$

2 г  $1,2-[\text{CoEt}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  растворяют в 50 мл воды и приливают 50 мл раствора брома в HBr (раствор одного объема брома в двух объемах концентрированной HBr). Выпавший осадок отсасывают, отжимают на фарфоровой пластинке и сушат в вакууме над серной кислотой. Выход — около 3,9 г.

Свойства: мелкие кристаллы желтого цвета. Соединение нестойко и при хранении теряет избыточный бром.

Транс-динитродиэтилендиаминкобальти-  
 полибромид [206]  
 $1,6-[\text{CoEt}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$

Растворяют 2 г  $1,6-[\text{CoEt}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  в 50 мл теплой воды и приливают 50 мл раствора брома в растворе NaBr (15 мл брома растворяют в 100 мл 30%-ного раствора NaBr). Выпавший осадок

отсасывают, отжимают на форфоровой пластинке и сушат в вакууме над серной кислотой и натронной известью.

Свойства: ярко-желтые кристаллы, трудно растворимые в воде. Соединение при хранении теряет избыточный бром.

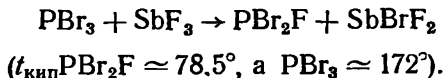
Комплексные галогениды рубидия  
и цезия [207]  
 $\text{RbCl}_2\text{J}$ ;  $\text{CsCl}_2\text{J}$

Соединения получают при добавлении небольшого избытка иода к горячему раствору хлоридов этих металлов в  $\text{HCl}$  с последующим пропусканием через смесь газообразного хлора, пока не растворится весь иод. При охлаждении раствора эти соли выделяются и очищаются путем перекристаллизации.

Тетрабромфосфоранфторид [208, 209]  
 $[\text{PBr}_4]\text{F}$

Бромированием  $\text{PBr}_2\text{F}$  при  $75^\circ$  можно получить  $\text{PBr}_4\text{F}$  в гомеоплярной форме. При нагревании до комнатной температуры соединение разлагается, но при стоянии в течение ночи при температуре ниже  $-30^\circ$  превращается в стабильную гетерополярную форму  $[\text{PBr}_4]\text{F}$ , которая при  $87^\circ$  плавится с разложением.  $[\text{PBr}_4]\text{F}$  обладает в ацетонитриле электрической проводимостью и диссоциирует, по криоскопическим данным, в ледяной уксусной кислоте на две части, отвечающие приведенной формуле.

*Получение  $\text{PBr}_2\text{F}$ .* При взаимодействии  $\text{PBr}_3$  с  $\text{SbF}_3$  при  $80^\circ$  выделяется  $\text{PBr}_2\text{F}$ ; наряду с ним образуется  $\text{PBrF}_2$  и  $\text{PF}_3$ . В целях достижения лучшего выхода основного продукта используется специальная установка (рис. 26). В трехгорлой колбе *A* смешивают 50 мл  $\text{PBr}_3$  с небольшим количеством  $\text{PBr}_5$ , который играет роль фторирующего катализатора, и нагревают на водяной бане до  $85^\circ$ . Посредством винтового ввода *B* постепенно добавляют 94,1 г  $\text{SbF}_3$  при постоянном перемешивании с помощью мешалки *C*. Превращение протекает по уравнению



Для более быстрого удаления образовавшегося  $\text{PBr}_2\text{F}$  во время течения реакции в аппарате поддерживают давление 200 мм рт. ст. Мешалка *C* не допускает проникновения воздуха. Благодаря наличию змеевикового холодильника *D*  $\text{PBr}_3$  остается в дистилляционной колбе. Аппаратура защищена от проникновения влаги воздуха сухой трубкой, наполненной фосфорным ангидридом. Охлажденный

жидким воздухом сырой продукт конденсируется и затвердевает. Затем при комнатной температуре и давлении 60 мм рт. ст. его подвергают фракционной дистилляции. Отделение от  $\text{PF}_3$  и  $\text{PBrF}_2$  осуществляется легко, так как температуры кипения этих соединений соответственно равны  $-101^\circ$  и  $-116^\circ \text{C}$ . Очищенный продукт еще раз фракционируют при нормальном давлении. Чистый  $\text{PBr}_2\text{F}$  при этом не разлагается. Выход — 21,8 г, или 11,1% от теории.

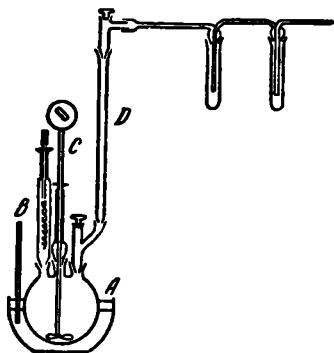


Рис. 26. Установка для получения  $\text{PBr}_2\text{F}$ .

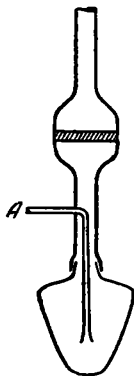


Рис. 27. Установка для получения  $[\text{PBr}_4]\text{F}$ .

**Получение  $[\text{PBr}_4]\text{F}$ .** В грушевидную колбу (рис. 27), снабженную притертым шлифом, помещают 12,1 г свежеперегнанного  $\text{PBr}_2\text{F}$ , охлажденного до температуры сухого льда. Через вводную трубку А пропускают сквозь жидкость в струе азота пары брома (9,2 г). В холодной зоне выпадающие кристаллы брома растворяются в жидкости. После окончания реакции сосуд оставляется на ночь в холодной бане. Температура достигает  $-30^\circ \text{C}$ , и большая часть жидкости затвердевает. Перевернув аппаратуру, осадок отсасывают через фритту и 30 минут сушат под вакуумом.

Выход — 17,4 г, или 82% от теории.

## ЛИТЕРАТУРА

(к первой части)

1. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Л. — М., Госхимиздат, 1951.
2. А. А. Гринберг, К. Б. Яцимирский. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 2, 211 (1952).
3. Химия координационных соединений. Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Sidgwick. J. Chem. Soc., 433 (1941).
5. Morgan, Main Smith. J. Am. Chem. Soc., 121. 1970 (1922).
6. S. Jørgensen. J. prakt. Chem., [2], 23, 229 (1881).
7. Mills. Phil. Mag. [4], 35, 245 (1868).
8. Браун. Апп., 142, 52 (1867).

9. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель. «Ж. прикл. хим.», 22, 1059 (1949).
10. Х. И. Гильденгершель. «Ж. прикл. хим.», 23, 1237 (1950).
11. В. Г. Троице, М. Е. Шумилин. «Докл. АН СССР», 154, 247 (1944).
12. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова. «Ж. неорганич. хим.», 3, 1315 (1958).
13. М. М. Павлюченко, Г. А. Лазерко. «Ж. физ. хим.», 28, 102 (1954); 28, 109 (1954).
14. М. М. Павлюченко, Г. А. Лазерко. «Ж. физ. хим.», 29, 1064 (1955).
15. М. М. Павлюченко. Уч. зап. БГУ, серия хим., 13, 40 (1951).
16. М. М. Павлюченко. Ф. Н. Капуцкий. Уч. зап. БГУ, серия хим., 29, 87 (1956); Г. А. Лазерко, О. Н. Пуплкова. Там же, 29, 114 (1956).
17. Г. А. Лазерко, М. М. Павлюченко. Уч. зап. БГУ, серия хим., 20, 71 (1954).
18. Г. А. Лазерко, М. М. Павлюченко. Уч. зап. БГУ, серия хим., 20, 52 (1954).
19. И. И. Черняев. «Изв. института платины», 4, 243 (1926).
20. И. И. Черняев, О. И. Адрианова. «Изв. сектора платины», 23, 9 (1949).
21. И. И. Черняев, О. И. Адрианова. «Изв. сектора платины», 24, 79 (1949).
22. А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашева. «Докл. АН СССР», 87, 597 (1952).
23. О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева. «Докл. АН СССР», 101, 93 (1955); 108, 477 (1956).
24. А. А. Гринберг. «Усп. хим.», 30, 755 (1961).
25. Ephraim, Ber., 48, 662 (1915); 50, 529 (1917); 51, 130 (1918); 52, 236 (1919); 52, 957 (1919); 54, 973 (1921); 59, 1219 (1926).
26. F. Ephraim, Wagner. Ber., 50, 1088 (1917); 51, 644 (1918).
27. F. Ephraim, E. Nochuli. Ber., 48, 629 (1915).
28. F. Ephraim, E. Ammann. Helv. Chim. Acta, 16, 1278 (1933).
29. F. Ephraim, C. Zapata. Helv. Chim. Acta, 17, 278 (1934).
30. W. Biltz. Z. anorg. Chem., 124, 230 (1922); 130, 93 (1923); 164, 245 (1927).
31. W. Biltz, N. Bröhan, W. Wein. Z. anorg. Chem., 148, 207 (1925).
32. W. Biltz, H. Grimm. Z. anorg. Chem., 145, 63 (1925).
33. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын. «Изв. института платины», 9, 73 (1932).
34. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1951.
35. К. Б. Яцимирский. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 5, 453 (1947).
36. А. Ф. Капустинский. «Ж. общ. хим.», 13, 947 (1943).
37. Е. Бирон. ЖРФХ, 36, 489 (1904).
38. А. В. Бабаева, Л. В. Горшкова. «Изв. сектора платины», 29, 45 (1955).
39. K. Hess, H. Frahm. Ber., 71, 2627 (1938).
40. E. Beckmann. Z. phys. Chem., 7, 323 (1891).
41. P. Robertson. J. Chem. Soc., 89, 567 (1906).
42. А. А. Гринберг. «Изв. института платины», 11, 95 (1933).
43. Reihlen, Nestle. Lieb. App., 447, 211 (1926).
44. А. А. Гринберг. «Изв. института платины», 6, 122 (1928).
45. A. Hantzsch. Ber., 59, 2761 (1926).
46. G. Earwicker. J. Chem. Soc., 6, 2620 (1960).
47. Л. М. Волштейн. «Изв. сектора платины», 29, 107 (1955).
48. В. Г. Лебедев, В. Г. Тронева. «Ж. неорганич. хим.», 5, 1725 (1960).
49. А. В. Николаев. «Докл. АН СССР», 20, 577 (1938).

50. А. В. Николаев. Изв. ИФХА, 13, 109 (1939); О. Е. Звягинцев. ЖРФХО, 58, 170 (1926).
51. А. В. Николаев, А. М. Рубинштейн. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 5, 787 (1940).
52. А. В. Аблов, Н. И. Лобанов. «Ж. общ. хим.», 25, 648 (1955); А. В. Аблов, Э. В. Попа, Т. А. Малькова. «Ж. неорганич. хим.», 1, 2716 (1956).
53. А. В. Николаев, А. М. Рубинштейн. «Изв. сектора платины», 21, 126 (1948).
54. Hendricks, Dickinson. J. Am. Chem. Soc., 49, 2149 (1927).
55. K. Krishnamurty, G. Harris. Chem. Revs., 61, 213 (1961).
56. М. М. Якшин. «Изв. сектора платины», 20, 132 (1946).
57. М. М. Якшин. «Изв. сектора платины», 21, 146 (1948).
58. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л., Химиздат, 1960, стр. 98.
59. С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. Изд-во МГУ, 1959, стр. 178.
60. Г. Б. Бокий. «Вестн. МГУ», № 11, 155 (1948).
61. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. «Вестн. МГУ», № 2, 147 (1952).
62. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. «Вестн. МГУ», № 9, 89 (1952).
63. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, М. Н. Лященко. «Вестн. МГУ», № 10, 87 (1954).
64. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. «Вестн. МГУ», № 12, 75 (1954).
65. С. С. Бацанов. «Усп. хим.», 24, 688 (1955).
66. Г. Б. Бокий, М. Н. Лященко, В. И. Сокол. Тезисы докладов восьмого совещания по химии комплексных соединений, 1959.
67. A. Werner. Ber., 45, 121, 1228 (1912).
68. Cotton. App. Chim. Phys., 8, 347 (1896).
69. Mathieu. J. Chim. Phys., 33, 78 (1936); Bull. Soc. Chim., [5], 4, 687 (1937).
70. Pfeiffer, Quehe. Ber., 64B, 2667 (1931).
71. П. Сельвуд. Магнетохимия. Изд-во иностр. лит., 1958.
72. J. Fritz. J. Phys. Chem., 62, 703 (1958).
73. Я. К. Сыркин, В. И. Белова. «Ж. физ. хим.», 23, 664 (1949).
74. Я. К. Сыркин, В. И. Белова. «Изв. сектора платины», 24, 72 (1949).
75. В. И. Белова, Я. К. Сыркин. «Изв. сектора платины», 30, 109 (1958).
76. А. А. Гринберг, Г. П. Фаерман. «Ж. физ. хим.», 2, 161 (1931).
77. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 5, 479 (1948).
78. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков. «Докл. АН СССР», 4, 259 (1936).
79. А. А. Гринберг. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 350 (1943).
80. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов. «Докл. АН СССР», 23, 918 (1939); 31, 453 (1941).
81. А. Е. Полесицкий. «Докл. АН СССР», 24, 540 (1939).
82. K. Nakamoto. J. Am. Chem. Soc., 80, 4817 (1958).
83. A. Saraceno. J. Am. Chem. Soc., 80, 5018 (1958).
84. F. Cotton. J. Chem. Soc., 11, 833 (1959).
85. R. Zingaro, W. Holberg. J. Am. Chem. Soc., 81, 1353 (1959).
86. W. Griffith. J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 23 (1959).
87. А. В. Бабаева, М. А. Масягина. «Изв. сектора платины», 24, 423 (1949).
88. K. Chatterjil. Anal. Chim. acta, 20, 423 (1959); 20, 232 (1959).
89. К. Б. Яцимирский. «Ж. общ. хим.», 20, 2133 (1950).
90. Д. Ж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.



91. Л. А. Чугаев. «Изв. института платины», 7, 207 (1929).
92. M. Vezer. Bull. Soc. Chim., [3], 19, 879 (1898).
93. Ю. Л. Михельс. «Ж. прикл. хим.», 26, 221 (1953).
94. Х. И. Гильденгершель, Г. А. Шагисултанова. «Ж. прикл. хим.», 26, 222 (1953).
95. А. А. Гринберг. «Ж. прикл. хим.», 26, 224 (1953).
96. S. Jörgensen. Z. anorg. Chem., 24, 181 (1900).
97. Z. Remberg. Z. anorg. Chem., 83, 35 (1913).
98. Неорганические синтезы, сб. 2. Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 242.
99. Х. И. Гильденгершель. «Ж. неорганич. хим.», 1, 400 (1956).
100. И. И. Черняев. «Изв. сектора платины», 8, 167 (1931).
101. В. В. Лебединский, В. А. Головня. «Изв. сектора платины», 20, 95 (1947).
102. Х. И. Гильденгершель. «Ж. неорганич. хим.», 1, 402 (1956).
103. М. А. Порай-Кошиц. «Ж. структурн. хим.», 2, 218 (1961).
104. Biltz, Fetkenheuer. Z. anorg. Chem., 97, 121 (1914).
- Hantzsch. Z. anorg. Chem., 159, 277 (1927).
105. М. А. Порай-Кошиц, Л. О. Атовмян, Г. Н. Тищенко. «Ж. структурн. хим.», 1, 337 (1960).
106. Е. А. Шугам, Л. М. Школьников. «Усп. хим.», 28, 889 (1959).
107. H. Alexander. Ann., 246, 239 (1888).
108. М. А. Порай-Кошиц. Практический курс рентгеноструктурного анализа. т. II. Изд-во МГУ, 1960, стр. 213.
109. Г. Б. Бокий. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 6, 317 (1944); «Изв. сектора платины», 21, 190 (1948).
110. Л. Н. Эссен, Д. П. Алексеева. «Ж. неорганич. хим.», 6, 857 (1961).
111. E. Drechsel, J. prakt. Chem., 20, [2], 378 (1879).
112. Peters. Z. anorg. Chem., 77, 174 (1912).
113. Л. А. Чугаев. «Изв. института платины», 4, 1 (1926).
114. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель. «Ж. прикл. хим.», 22, 1053 (1949).
115. В. Г. Тронеv, М. Е. Шумилина. «Докл. АН СССР», 3, 499 (1955).
116. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова. «Ж. неорганич. хим.», 3, 1315 (1958).
117. В. В. Лебединский, Н. А. Балицкая. «Изв. сектора платины», 15, 13 (1938).
118. М. Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
119. А. В. Бабаева, Н. И. Ушакова. «Ж. неорганич. хим.», 1, 212 (1956).
120. И. И. Черняев, Н. С. Николаев, Е. Г. Ипполитов. «Докл. АН СССР», 130, 1041 (1960); 132, 378 (1960).
121. Saito, Nakatsu, Shiro, Kuraja. Acta, Crystallogr., 8, 729 (1955).
122. О. Е. Звягинцев, С. М. Старостин. «Ж. неорганич. хим.», 2, 1281 (1957).
123. Я. К. Сыркин, В. И. Белова. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 12, 1492 (1958).
124. В. В. Лебединский. «Изв. института платины», 11, 5 (1933).
125. З. В. Звонкова. «Ж. физ. хим.», 30, 340 (1956).
126. Руководство по препаративной неорганической химии под редакцией Г. Брауера. Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 725.
127. Lamb, Mysels. J. Am. Chem. Soc., 67, 468 (1945).
128. Неорганические синтезы, сб. II. Изд-во иностр. лит., 1951.
129. J. Petersen. Z. phys. Chem., 10, 580 (1892).
130. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Brezsanu, S. Popescu. An. Univ. Parhon, Buc., Ser., Stiint, Natur., N19, 43 (1958).

131. М. М. Якшин. «Изв. сектора платины». 18, 77 (1945).
132. М. М. Якшин, В. М. Езучевская. «Изв. сектора платины». 31, 44 (1955).
133. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 17, 455 (1898).
134. И. И. Черняев. «Изв. института платины», 6, 40 (1928).
135. K. Gleu, W. Cuntre, K. Rehm. Z. anorg. Chem., 237, 89 (1938).
136. Grossmann, Schück. Ber., 39, 1899 (1906).
137. A. Werner. Ber., 45, 121 (1912).
138. Richard, G. Valma. J. Amer. Chem. Soc., 77, 3219 (1955).
139. Н. И. Лобанов. «Ж. неорганич. хим.», 5, 842 (1960).
140. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 5, 162 (1894).
141. Mathieu. Bull. Soc. Chim., [5], 4, 687 (1927).
142. И. И. Черняев, И. Б. Литвак. «Изв. сектора платины». 20, 107 (1946).
143. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 17, 469 (1898).
144. M. Linhard, M. Weigel. Z. anorg. Chem., 260, 76 (1949).
145. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 27, 281 (1892).
146. И. И. Черняев, И. Б. Литвак. «Докл. АН СССР». 32, 336 (1941).
147. А. Ф. Капустинский, В. А. Вавер. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», № 5, 631 (1951).
148. A. Werner, R. Feenstra. Ber., 39, 1544 (1906).
149. Э. Мюллер. Электрохимический практикум. М.—Л., ГИЗ, 1927, 2213 стр.
150. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. М.—Л., Химиздат, 1936.
151. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 2, 296 (1892).
152. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 14, 404 (1897).
153. А. В. Бабаева, И. Б. Барановский. «Ж. неорганич. хим.», 6, 225 (1961).
154. И. И. Черняев, А. Ганиев. «Ж. неорганич. хим.», 2, 760 (1957).
155. А. В. Аблов, Н. М. Самусь. «Ж. неорганич. хим.», 4, 1753 (1959).
156. А. В. Бабаева, И. Б. Барановский. «Ж. неорганич. хим.», 6, 225 (1961).
157. А. В. Бабаева, И. Б. Барановский. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1786 (1961).
158. В. А. Головня, Л. А. Кох. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1774 (1961).
159. P. Szabo, Z. Marko, G. Bor. Chem. Technik., 13, 549 (1961).
160. Неорганические синтезы. Сб. III. Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 182.
161. А. В. Бабаева, Ан-Вэй-Да. «Ж. неорганич. хим.», 5, 2735 (1960).
162. H. Z. Schläfer, O. Klind. Z. anorg. Chem., 302, 1 (1959).
163. А. М. Кульберг. Синтезы органических реактивов. Госхимиздат, 1947, стр. 115; Mahr. Z. anorg. Chem., 208, 313 (1932).
164. Reinecke. Ann. 126, 113 (1863).
165. Nordenskjöld. Z. anorg. Chem., 1, 126 (1892).
166. С. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1958, стр. 119.
167. R. Eskales, H. Ehrenspergen. Ber., 36, 2681 (1903).
168. Nordenskjöld. Z. anorg. Chem. 1, 136 (1892).
169. О. Е. Звягинцев, Б. Н. Судариков. «Изв. сектора платины», 31, 78 (1955).
170. P. Pfeiffer, M. Tarnach, W. Osann. Ber., 39, 1875 (1906).
171. P. Pfeiffer, M. Tarnach, Ber., 39, 1886 (1906).
172. Л. А. Чугаев. Ber., 39, 3190 (1906).
173. Heintz. Lieb. Ann., 198, 49 (1879).
174. Mauthner, Suida. Monats. h. 11, 375 (1890).
175. М. С. Новаковский, В. П. Батюк. Труды хим. ф-та ХГУ, 17, 125 (1961).

176. З. Е. Гольбрайх. «Ж. неорганич. хим.», 1, 1739 (1956).
177. Stresker. Lieb. Ann., 75, 36 (1850).
178. Н. Д. Зеленский, Г. Л. Стадников. ЖРФХО. 40, 793 (1908).
179. Л. М. Волштейн. «Ж. общ. хим.», 17, 2048 (1947).
180. Л. А. Чугаев, Е. Сербия. С. Р., 151, 377 (1912). Н. Ley, K. Ficken. Ber., 45, 377 (1912).
181. Л. А. Чугаев. Избранные труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1954, стр. 197.
182. К. В. Астахов. «Ж. общ. хим.», 20, 1780 (1950).
183. И. И. Черняев, О. Н. Адрианова. «Ж. неорганич. хим.», 2, 298 (1957).
184. A. Werner. Ber., 40, 4609 (1907).
185. A. Werner. Z. anorg. Chem., 16, 129 (1898).
186. A. Werner. Lieb. Ann., 375, 1 (1910).
187. A. Gley, K. Rehm. Z. anorg. Chem., 237, 82 (1938).
188. S. M. Jørgensen. J. prakt. Chem., 25, 328 (1882).
189. M. Linhard, M. Weigel. Z. anorg. Chem., 299, 15 (1959).
190. И. П. Староверова. Физико-химические исследования некоторых многоядерных комплексных соединений кобальта и хрома. Канд. дисс., М., 1952.
191. A. Werner. Ber., 40, 4609 (1907).
192. K. Jensen. Z. anorg. Chem., 232, 264 (1937).
193. Л. М. Волштейн. «Докл. АН СССР», 48, 111 (1945).
194. T. Christensen. J. pr. Chem., [2], 23, 54 (1881).
195. Willard, Hall. J. Am. Chem. Soc., 44, 2220 (1922).
196. В. П. Живописцев. «Докл. АН СССР», 73, 1193 (1950).
197. Е. А. Никитина, О. Н. Соколова. «Ж. общ. хим.», 27, 299 (1957).
198. Rosenheim, Iaenike. Z. anorg. Chem., 101, 251 (1917).
199. А. И. Кокорин. «Ж. общ. хим.», 27, 549 (1957).
200. А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова. «Ж. общ. хим.», 26, 3 (1956).
201. Р. К. Моторкина. «Ж. неорганич. хим.», 2, 92 (1957).
202. P. Souchay, A. Tchakirian. Ann. Chim., 1, 249 (1945).
203. A. Tchakirian, P. Souchay. Ann. Chim., 1, 232 (1946).
204. A. Brukl, B. Hahn. Monatsh. Chem., 56, 179 (1930).
205. G. Grossup. J. Amer. Chem. Soc., 52, 5154 (1930).
206. Н. И. Лобанов, О. С. Коноваленко. «Ж. неорганич. хим.», 5, 847 (1960).
207. P. Bender, R. A. Strelow. J. Amer. Chem. Soc., 70, 1995 (1948).
208. Z. Boot, S. Frary. J. Amer. Chem. Soc., 61, 2934 (1949).
209. L. Kolditz, K. Bauer. Z. anorg. Chem., 302, 241 (1959).
- 209a. Л. А. Чугаев. Избранные труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1954.
210. Mellor, Coryell. J. Amer. Chem. Soc., 60, 1786 (1938).
211. Б. К. Вайнштейн. «Докл. АН СССР», 68, 301 (1949).
212. В. В. Зеленцов, И. А. Савич, В. Б. Евдокимов. НДВШ, хим., 3, 465 (1958); НДВШ, хим., 4, 672 (1958).
213. Паулинг. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947, стр. 116.
214. Curtis. J. Chem. Soc., 7, 3147 (1961).
215. Cambi. Atti Accad. Naz. Lincei, 18, 581 (1955).
216. Trew. Trans. Far. Soc., 37, 476 (1941).
217. Krishnamurti. Naturwissenschaften, 48, 157 (1961).
218. Luther, Nikolopoulos. Z. phys. Chem., 32, 361 (1913).
219. Chatelet-Lavolli. C. R., 193, 30 (1931).
220. Kiss, Gerendas. Z. phys. Chem. A, 180, 117 (1937).
221. Fromherz, Walls. Z. phys. Chem., 178, 29 (1936).
222. Samuel. J. phys. Chem., 22B, 421 (1938).
223. Matieu. Bull. Soc. Chim., [5], 3, 463 (1936).

224. А. В. Бабаева. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 3, 171 (1943).
225. А. В. Бабаева. «Докл. АН СССР», 20, 365 (1938).
226. Kiss, Gzegledy. Z. anorg. Chem., 235, 407 (1938).
227. А. А. Гринберг, Г. П. Фаерман. «Изв. института платины», 8, 115 (1931).
228. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов. «Ж. неорганич. хим.», 6, 2263, 2281 (1961).
229. Faust, Quagliano. J. Amer. Soc., 76, 5346 (1954).
230. O'Dwyer. J. molec. Spectroscopy, 2, 144 (1958).
231. М. В. Ахманова, Г. Е. Курильчикова. «Опт. и спектр.», 8, 498 (1960).
232. А. А. Гринберг, Г. П. Фаерман. «Изв. института платины», 8, 115 (1931).
233. Д. И. Рябчиков. «Изв. сектора платины», 15, 35 (1938).
234. Long. J. Amer. Chem. Soc., 61, 570 (1934).
235. R. J. Williams. Ind. Chim. Belg., 4, 389 (1963). Цит. по Ф. Басоло, Р. Пирсон. Механизмы неорганических реакций. М., изд-во «Мир», 1971, стр. 75.
236. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М., изд-во «Мир», 1970, стр. 68—70.
237. H. Irving, R. Y. Williams. J. Chem. Soc., 3192 (1953).
238. P. Paoletti, A. Vacca. Trans Faraday Soc., 60, 50 (1964).
239. Л. Саккони. «Усп. хим.», 38, 2129 (1969).
240. К. А. Бурков, Л. С. Лилич. Сб. «Проблемы современной химии координационных соединений в водных растворах», вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 134.
241. F. Basolo, R. G. Pearson. Mechanismus of inor. reaction. N. Y. — L., 1958. Цит. по [240].
242. W. W. Wendlandt, P. H. Franke. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 11, 1885 (1964).
243. W. W. Wendlandt, T. D. George, K. V. Krishnamurti. J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 69 (1961).
244. W. W. Wendlandt, J. Bear. J. Phys. Chem., 65, 9, 1516 (1961).
245. W. W. Wendlandt. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 5, 545 (1963).
246. W. W. Wendlandt, B. P. Chow. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 6, 943 (1964).
247. W. W. Wendlandt, J. P. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 7, 843 (1963).
248. W. W. Wendlandt, J. P. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 445 (1964).
249. W. W. Wendlandt, J. P. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 985 (1963).
250. N. Tanaka, M. Nango. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 9, 1330 (1964).
251. W. W. Wendlandt, J. H. Woodloch. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1485 (1966).
252. W. W. Wendlandt, J. P. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1267 (1963).
253. W. W. Wendlandt, W. R. Robinson, W. J. Jang. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1495 (1963).
254. W. W. Wendlandt, W. R. Robinson. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 531 (1964).
255. W. W. Wendlandt, J. Bear. J. Phys. Chem., 65, 9, 1516 (1961).
256. W. W. Wendlandt, J. P. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1619 (1964).
257. P. Pfeiffer. Z. anorg. Chem., 58, 236 (1908); Ber., 40, 3126 (1907).
258. M. Mori, R. Tsuchiya, S. Takemure, E. Matsuda. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1757 (1961).
259. E. Z. Simmons, W. W. Wendlandt. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2437 (1966).

260. Г. В. Безденежных, Е. И. Крылов, В. А. Шаров, А. Д. Неуймин. «Ж. неорганич. хим.», 15, 3, 629 (1970). В. Я. Аносов, С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, 1947, стр. 535.
261. Л. Н. Эссен. Геометрические изомеры платины и трансвлияние. М., изд-во «Наука», 1969.
262. В. Н. Горемыкин. Докт. дисс., Москва—Казань, 1942. Цит. по [261].
263. Р. Мошвер, Р. Сиверс. Газовая хроматография хелатов металлов. М., изд-во «Мир», 1967.
264. И. В. Кривошей. «Ж. структурн. хим.», 7, 431, 636 (1966), 8, 321 (1967).
265. И. В. Кривошей, В. Ю. Введенский. «Теор. и exper. химия», 3, 508 (1967).
266. Ле Мау Куен, М. С. Новаковский. «Ж. неорганич. хим.», 12, 1261 (1967).
267. А. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Изд-во иностр. лит., 1961.
268. Ю. С. Варшавский, Е. В. Комаров, Д. Н. Суглобов. В кн.: «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений» под ред. В. М. Вдовенко. М.—Л., изд-во «Химия», 1964.
269. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
270. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., изд-во «Мир», 1966.
271. Колебательные спектры в неорганической химии. М., изд-во «Наука», 1971.
272. М. С. Новаковский, В. Н. Войнова, В. А. Стародуб, В. К. Юшко. «Ж. неорганич. хим.», 17, 72 (1972).
273. Т. О. Блюменталь, М. И. Гельфман, В. В. Разумовский. «Ж. общ. хим.», 40, 1170 (1970).
274. В. Е. Горбунов, В. А. Панков. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 1, 159 (1969).
275. Неорганические синтезы, сб. II. Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 216.
276. D. Foust, P. C. Ford. J. Chem. Educ., 47, 165 (1970).
277. R. G. Rearson, C. R. Boston, F. Basolo. J. Phys. Chem., 59, 304 (1955).
278. D. D. Braun, R. S. Nyholm. J. Chem. Soc., 2696 (1953).
279. B. Boshich, C. Ingold, M. L. Tobe. J. Chem. Soc., 4074 (1965).
280. L. R. Brice. J. Chem. Educ., 39, 634 (1962).
281. Nambisan P. N. K., Nair C. G. R. Indian J. Chem., 8, 9, 847 (1970).
282. П. Байдала, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын. «Докл. АН СССР», 196, 1344 (1971).
283. В. Г. Тронев, Г. К. Бабешкина. «Ж. неорганич. хим.», 3, 610, 2278 (1958).
284. В. И. Белова, Г. К. Бабешкина, Я. К. Сыркин, Л. И. Финогенова. «Ж. структурн. хим.», 9, № 3, 464 (1968).
285. J. Torii, H. Jwaki, J. Inamura. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, № 6, 550 (1967).
286. А. М. Романов, А. В. Аблов, Ф. Г. Шепель. «Ж. неорганич. хим.», 16, 2880 (1971).

# ЧАСТЬ ВТОРАЯ

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

---

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование равновесий в растворах комплексных соединений с применением разнообразных физико-химических методов измерения дает возможность установить химическое поведение вещества в растворе, определить состав и прочность образующихся соединений, что особенно важно для тех случаев, когда последние не могут быть выделены из раствора.

Обычно исследование начинается с изучения различных химических свойств данной системы и установления факта комплексообразования в ней<sup>1</sup>. Потом, учтя результаты предварительных опытов и литературные данные, выбирают один из возможных механизмов протекания процесса:

- а) образуется единственный одноядерный комплекс  $AB_n$ ;
- б) выделяется многоядерный комплекс  $A_mB_n$ ;
- в) имеет место ступенчатое комплексообразование и возникают частицы вида  $AB_1, AB_2, AB_3 \dots AB_n$ ;
- г) в процессе ступенчатого комплексообразования возникают многоядерные частицы.

Если выбор пал на предположения а) и б), то следующим этапом исследования является установление состава комплекса, т. е. индексов  $m$  и  $n$ , а затем его константы нестойкости.

При изучении ступенчатого комплексообразования принятый в настоящее время подход состоит в вычислении некоторых основных функций, характеризующих подобные системы [77, 78]. Такими функциями являются следующие.

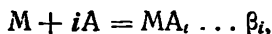
---

<sup>1</sup> В последнее время появились работы Миронова и др. (79), трактующие о так называемых внешнесферных комплексных соединениях. Их образование связано в общем с меньшими внешними эффектами, чем в случаях внутрисферной координации. Однако они играют весьма важную роль в вопросах теории и практики.

*Функция образования Бьеррума ( $\bar{n}$ ).* Она представляет собой отношение концентраций адденда, связанного в комплекс, к начальной концентрации металло-иона:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M},$$

где  $C_A$ ,  $C_M$  — начальные концентрации лиганда и металло-иона, а  $[A]$  — равновесная концентрация лиганда;  $\bar{n}$  является, таким образом, средним координационным числом в расчете на полное связывание металло-иона в комплекс. Если  $\beta_i$  есть константа образования  $i$ -го комплекса



то связь функции образования  $\bar{n}$  с константами образования определяется выражением

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=0}^n i \beta_i [A]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [A]^i} \quad (\beta_0 = 1).$$

*Закомплексованность ( $\Phi$ ).* Она характеризует, по выражению Яцимирского, глубину протекания комплексобразования в данной системе и равняется отношению начальной концентрации металло-иона к его равновесной  $\Phi = \frac{C_M}{[M]}$ .

Связь закомплексованности  $\Phi$  с константами образования выражается так:  $\Phi = \sum_{i=0}^n \beta_i [A]^i \quad (\beta_0 = 1)$ .

*Доля данного комплекса ( $a_m$ ).* Она представляет собой отношение концентрации данного комплекса ( $MA_m$ ) к начальной концентрации металла  $a_m = \frac{[MA_m]}{C_M}$ .

Связь  $a_m$  с константами образования определяется выражением

$$a_m = \frac{\beta_m}{\sum_{i=0}^n \beta_i [A]^{i-m}}.$$

Взаимосвязь этих трех функций подробно рассмотрена Яцимирским [52]. Выяснилось, что  $\bar{n} = \frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg [A]}$ ,

т. е.  $\bar{n}$  равно тангенсу угла наклона касательной к кривой, построенной в координатах: логарифм равновесной концентрации

лиганда — логарифм закомплексованности. Кроме того, функция образования связана с долей комплекса выражением

$$\bar{n} = m - \frac{\partial \lg a_m}{\partial \lg [A]}.$$

И, наконец, доля комплекса связана с закомплексованностью так:

$$a_m = \frac{\beta_m [A]^m}{\Phi}.$$

Таким образом, зная одну из функций, характеризующих систему со ступенчатым комплексообразованием, можно найти другие функции.

Нахождение функции образования и использование ее для изучения некоторых подобных систем показано нами ниже на конкретных примерах.

Отметим, что существующий в настоящее время подход к изучению ступенчатых равновесий нельзя считать вполне строгим, так как он постулирует реальное существование непрерывного ряда комплексов между установленными предельными значениями координационных чисел. Такое предположение может в некоторых случаях не оправдываться в связи с тем, что промежуточные комплексы из-за пространственных затруднений могут не образоваться [22, 23].

В процессе образования координационного соединения изменяются основные термодинамические функции: энтальпия  $\Delta H$ , свободная энтальпия  $G$  (термодинамический потенциал  $\Delta Z$ ), энтропия  $\Delta S$ . Их изменение связано с тепловым эффектом  $Q_p$  образования комплексного соединения и константой нестойкости [1] следующими соотношениями:

$$\Delta H = -\bar{Q}_p,$$

$$G = RT \ln k,$$

$$RT \ln k = \bar{Q}_p + T\Delta S.$$

Связь константы нестойкости с изменением свободной энергии образования сольватированного комплексного иона можно выразить уравнением

$$-\Delta F = RT \ln k.$$

В книге К. Б. Яцимирского и В. П. Васильева [2] приводятся константы нестойкости почти для 1400 соединений. В справочнике Силлена и др. [80] их дано значительно больше.

Константа нестойкости является важнейшей характеристикой процесса комплексообразования в растворах. Зная ее, можно получить подтверждение правильности предполагаемого механизма реакции, наметить оптимальные условия, обеспечивающие



течение процесса в нужном направлении, рассчитать равновесный состав системы для любых заданных условий.

Однако иногда, знакомясь с литературными источниками, можно обнаружить, что значения констант нестойкости одного и того же соединения у разных авторов отличаются на несколько порядков [3]. Причиной этого может быть то, что приводимые константы являются не термодинамическими, а концентрационными и их значения установлены в разных интервалах изменения концентраций. В таких случаях отдать предпочтение какому-нибудь одному значению можно лишь после детального изучения по первоисточникам конкретных условий получения данных величин. При этом, кроме концентрации, большое влияние на результаты может оказать температура и ионная сила. Если условия проведения двух сопоставляемых работ различаются только ионной силой, константы можно сравнивать путем приведения их к одной и той же ионной силе. Это осуществляется заменой в расчетных выражениях величин концентраций на активности, для чего необходимо знание коэффициентов активности. По данным Яцимирского [4, 5], до значения  $\mu = 1$  для расчета коэффициентов активности можно пользоваться уравнением Девиса [6]

$$-\lg \gamma = 0,5Z^2 \left( \frac{V_{\mu}^{-}}{1 + V_{\mu}^{-}} - 0,2\mu \right),$$

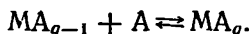
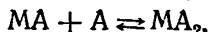
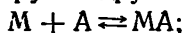
где  $\gamma$  — коэффициент активности;

$Z$  — заряд иона;

$\mu$  — ионная сила.

Процессы комплексообразования в растворах обычно осложняются рядом налагающихся факторов: процессами гидролиза, образованием многоядерных соединений и др.

Образование в водных растворах одного комплексного соединения — явление менее распространенное, чем образование нескольких комплексов, отличающихся только числом присоединившихся лигандов [7—9]. Образующиеся комплексные частицы находятся в равновесии друг с другом:



На рис. 28 показано образование ряда цианидных комплексов кадмия [10] при все увеличивающейся общей концентрации лиганда.

Аналогичен и процесс диссоциации комплекса, который также протекает ступенчато, поэтому общая константа нестойкости комплексного иона, например  $Cd(CNS)_4^{--}$ , представляет собой произведение четырех ступенчатых констант.

Для определения соотношения между лигандом и металлоном (состав комплекса) пользуются графическим методом, подробно описанным ниже, либо одним из вариантов классического метода физико-химического анализа [7] — построением диаграммы состав — свойство. Определение константы нестойкости сводится в первую очередь к установлению равновесной концентрации одной из частиц, участвующих в реакциях образования или диссоциации комплекса. В монографии А. К. Бабко [7] приводятся методы вычисления равновесных концентраций и констант нестойкости комплексных соединений.

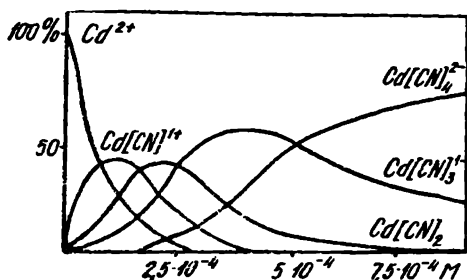


Рис. 28. Зависимость соотношения между отдельными ступенчатыми комплексами кадмия от общей концентрации цианид-иона.

Методы определения констант нестойкости делятся Яцимирским на две группы [11]. К группе методов, позволяющих найти непосредственно равновесную концентрацию частицы, участвующей в реакции комплексообразования, он относит: а) химико-аналитический, б) потенциометрический, в) полярографический, г) метод растворимости, д) метод распределения между двумя не смешивающимися растворителями, е) метод ионного обмена, ж) биологический, з) индикаторный оптический, и) кинетический, к) метод изотопного обмена.

К группе методов, при помощи которых нельзя непосредственно вычислить равновесные концентрации частиц, но которые дают возможность определить константы нестойкости на основании изменений физико-химических свойств растворов относятся методы: а) оптические, б) кондуктометрический, в) криоскопический и эбуллиоскопический, г) калориметрический, д) магнетохимический.

В данном руководстве мы имеем возможность рассмотреть следующие наиболее распространенные методы определения состава и констант нестойкости: 1) потенциометрический; 2) полярографический; 3) растворимости; 4) спектрофотометрический; 5) ионного обмена.

# ГЛАВА I

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

### СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сущность метода сводится к измерению равновесного потенциала, возникающего на границе металл—раствор. Если возникновение этого потенциала связано с равновесным процессом



то из величины этого потенциала  $\epsilon$  можно легко вычислить активность металло-иона, применив известное уравнение Нернста:

$$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}}, \quad (2)$$

где  $\epsilon^\circ$  — стандартный потенциал;  
 $R$  — газовая постоянная;  
 $T$  — абсолютная температура;  
 $F$  — число Фарадея;  
 $n$  — валентность иона  $\text{Me}$ ;  
 $a$  — активность иона  $\text{Me}$ .

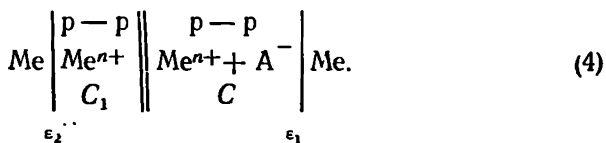
В разбавленных растворах активность может быть заменена концентрацией, и уравнение (2) принимает вид

$$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}}. \quad (3)$$

Таким образом, контролируя изменение потенциала системы, можно следить за изменениями концентраций потенциал-определяющего иона в этой системе, происходящими по любым причинам (в том числе и вследствие комплексообразования).

Существует несколько приемов использования потенциометрических измерений для исследования комплексных соединений.

В одном случае работа сводится к измерению электродвижущей силы цепи



Практически это осуществляется так: один из электродов помещают в раствор с постоянной и известной концентрацией ионов

изучаемого металла ( $C_1$ ), а второй — в раствор с такой же начальной концентрацией металло-иона, содержащий определенное количество адденда А.

Э. д. с. такой цепи можно выразить в соответствии с (3) так:

$$E = \epsilon_1 - \epsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_1}. \quad (5)$$

В последнем выражении единственной неизвестной величиной является  $c$  — концентрация простого металло-иона в растворе, содержащем адденд.

Решая уравнение (5) относительно  $C$ , можно легко найти эту величину.

Иногда вместо составления одной концентрационной цепи (4) составляют две, в которых потенциал каждого электрода в отдельности измеряется по отношению к каломелевому электроду, т. е. раздельно определяются величины  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ .

В настоящее время еще нет возможности расшифровать процесс комплексобразования без предварительного в известной мере произвольного представления о его механизме. Выбор схемы процесса следует основывать на всестороннем сопоставлении уже известных свойств изучаемой системы.

Тем не менее может оказаться, что выбранная схема неудачна. Поэтому для получения надежных результатов настоятельно рекомендуется изучать данную систему не одним, а несколькими независимыми методами и придавать значение полученным результатам только при их совпадении. Так, найденную величину  $C$ , т. е. равновесную концентрацию простого металло-иона, можно использовать для решения вопроса о составе и прочности комплекса при различных предположениях о механизме процесса.

#### СЛУЧАЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО ОДНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА

Предполагаемая схема процесса  $MA_r \rightleftharpoons M + rA$ .

По закону действия масс

$$K = \frac{[M][A]^r}{[MA_r]}. \quad (6)$$

Если при постановке опытов выдерживается условие  $C_A \gg C_M \gg C$ , где  $C_A$  — начальная концентрация адденда,  $C_M$  — начальная концентрация металло-иона,  $C$  — равновесная концентрация металло-иона, то равновесные концентрации частиц системы выразятся так:  $[M] = C$ ,  $[MA_r] = C_M - C \approx C_M$ ,  $[A] = C_A - rC_M \approx C_A$ .

а выражение (6) приобретет вид  $K = \frac{C \cdot C_A^r}{C_M}$ .

После логарифмирования (6), подставления соответствующих значений и преобразования получим

$$\lg \frac{C_M}{C} = r \lg C_A - \lg K. \quad (7)$$

В случае правильного предположения о механизме процесса график в координатах  $\lg \frac{C_M}{C} - \lg C_A$  является прямой линией, угловой коэффициент которой равен  $r$ , т. е. числу присоединенных лигандов, а отрезок на оси ординат отвечает  $-\lg K$ .

#### СЛУЧАЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО МНОГОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА

Предполагаемая схема процесса  $M_q A_r \rightleftharpoons qM + rA$ .  
По закону действия масс

$$K = \frac{[M]^q [A]^r}{[M_q A_r]}, \quad (8)$$

отсюда

$$[M] = \left\{ K \frac{[M_q A_r]}{[A]^r} \right\}^{1/q}. \quad (9)$$

Подставив значение  $[M]$  в (3), получим

$$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{RT}{qnF} \ln K + \frac{RT}{qnF} \ln \frac{[M_q A_r]}{[A]^r}. \quad (10)$$

Для двух растворов, содержащих различные концентрации металло-ионов, но один и тот же избыток адденда, по (3) следует, что разность их э. д. с. равна

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{[M_q A_r]_2}{[M_q A_r]_1}. \quad (11)$$

Если комплекс достаточно прочен, а избыток адденда значителен, то равновесные концентрации комплексных частиц в выражении (11) могут быть заменены начальными концентрациями металло-ионов

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{C_{M_2}}{C_{M_1}}. \quad (12)$$

Последнее выражение позволяет вычислить индекс  $q$ .

Подобным же образом, сопоставляя два раствора с одинаковой начальной концентрацией металло-иона, но различными избыточными количествами адденда, получим выражение

$$E_2 - E_1 = \frac{r}{q} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}}, \quad (13)$$

из которого легко найти величину второго индекса  $r$ .

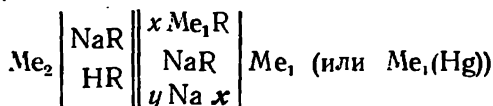
Найденные индексы позволяют определить значение константы нестойкости из выражения (8).

## СЛУЧАЙ СТУПЕНЧАТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

### § 1. Метод Ледена

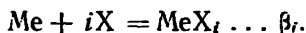
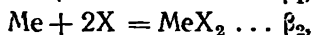
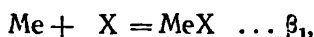
Потенциометрическое изучение ступенчатого комплексообразования в этом случае производят следующим образом.

Собирают цепь



и проводят измерение э. д. с. цепи при переменных значениях лиганда. На основании этих значений э. д. с. рассчитывают равновесные концентрации металло-иона и используют в последующих расчетах. Для случая ступенчатого комплексообразования Леден предложил следующий метод расчета.

Допустим, в растворе протекает процесс ступенчатого комплексообразования по схеме



Константы образования для каждой ступени запишутся в этом случае так:

$$\beta_1 = \frac{[\text{MeX}]}{[\text{Me}^{n+}] [\text{X}^{b-}]}, \quad (14)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{MeX}_2]}{[\text{Me}^{n+}] [\text{X}^{b-}]^2}, \quad (14')$$

$$\beta_i = \frac{[\text{MeX}_i]}{[\text{Me}^{n+}] [\text{X}^{b-}]^i}. \quad (14'')$$

Дальше допустим, что для реакции было взято  $A$  молей металло-иона и  $B$  молей лиганда. На основании закона сохранения массы мы можем записать

$$\begin{aligned} A &= [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeX}] + [\text{MeX}_2] + \dots + [\text{MeX}_i] = \\ &= [\text{Me}^{n+}] + \Sigma [\text{MeX}_i]. \end{aligned} \quad (15)$$

Аналогичную запись можно сделать для баланса массы лиганда

$$\begin{aligned} B &= [\text{X}^{b-}] + [\text{MeX}] + 2 [\text{MeX}_2] + 3 [\text{MeX}_3] + \dots + i [\text{MeX}_i] = \\ &= [\text{X}^{b-}] + \Sigma i [\text{MeX}_i]. \end{aligned} \quad (16)$$

Определим из (14), (14'), (14') равновесные концентрации комплексов

$$[MeX] = \beta_1 [Me^{n+}] [X^{b-}], \quad (17)$$

$$[MeX_i] = \beta_i [Me^{n+}] [X^{b-}]^i \quad (17')$$

и подставим их в (15):

$$A = [Me^{n+}] + \beta_1 [Me^{n+}] [X^{b-}] + \beta_2 [Me^{n+}] [X^{b-}]^2 + \dots + \beta_i [Me^{n+}] [X^{b-}]^i. \quad (18)$$

Перенесем  $[Me^{n+}]$  в левую часть равенства и разделим правую и левую части на произведение  $[Me^{n+}] [X^{b-}]$ . В результате получим

$$\frac{A - [Me^{n+}]}{[Me^{n+}] [X^{b-}]} = \beta_1 + \beta_2 [X^{b-}] + \beta_3 [X^{b-}]^2 + \beta_4 [X^{b-}]^3 + \dots = \sum \beta_i [X^{b-}]^{i-1}. \quad (19)$$

Это выражение служит основой для расчета констант  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta$ . Сам расчет производят методом последовательных приближений следующим образом.

Рассчитывают выражение

$$\frac{A - [Me^{n+}]}{[Me^{n+}] [X^{b-}]} = F_0(X) \quad (20)$$

для различных значений равновесной концентрации лиганда  $X$  и экстраполируют эти значения на  $[X^{b-}] = 0$  по графику в координатах  $F_0(X) - [X^{b-}]$ . Отрезок на оси ординат, как видно из правой части выражения (19), дает константу образования комплекса первой степени. Затем производят расчет выражения

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - \beta_1}{[X^{b-}]}. \quad (20')$$

снова проводят экстраполяцию в координатах  $F_1(X) - [X^{b-}]$  и получают значение константы образования второй степени. Повторяя расчеты по указанному выше приему, находят константы образования всех ступеней комплексобразования.

Главным затруднением здесь является то, что на основании потенциометрических измерений цепи мы можем вычислить равновесную концентрацию металло-иона либо лиганда. Обычно вычисляют равновесную концентрацию металло-иона, поэтому у нас нет всех данных для определения функции  $F_0(X)$ . Для того чтобы сделать этот расчет, необходимо знать равновесную концентрацию лиганда.

По Ледену, значение равновесной концентрации лиганда в первом приближении находят так: считают, что в растворе нет ступенчатого комплексобразования, а образуется какой-то один гипотетический комплекс  $MeX_N$  с координационным числом  $N$ , дающий те же равновесные концентрации свободных ионов,

металла и лиганда, что и при ступенчатом комплексообразовании. Константа образования этого комплекса

$$\frac{[MeX_N]}{[Me^{n+}][X^{b-}]^N} = \beta_N. \quad (21)$$

Координационное число гипотетического комплекса определяется из потенциометрических измерений следующим образом.

Э. д. с. цепи связана с концентрацией ионов  $Me$  уравнением

$$E = \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}] + \text{const.} \quad (22)$$

В случае достаточно большой прочности комплекса можно принять, что при неизменном  $A$ ,  $[MeX_N]$  — величина постоянная, и поэтому (22) можно переписать в виде

$$E = -\frac{RT}{nF} N \ln [X^{b-}] + \text{const.} \quad (23)$$

Проводя измерения э. д. с. при двух значениях величин  $B_1$  и  $B_2$ , т. е. для двух опытов, можно рассчитать величину  $N$  из уравнения

$$\begin{aligned} E_{11} - E_1 &= \frac{RT}{nF} N (\ln [X^{b-}]_1 - \ln [X^{b-}]_{11}) \simeq \\ &\simeq \frac{RT}{nF} N (\ln B_1 - \ln B_2), \end{aligned} \quad (24)$$

приняв с известным приближением величины  $B_1$  и  $B_2$  за равновесные концентрации лиганда<sup>1</sup>. С другой стороны, само определение  $N$  как координационного числа гипотетического комплекса представляет собой отношение числа лигандов к числу металло-ионов в комплексах и, следовательно,

$$N = \frac{\sum_i [MeX_i]}{\sum [MeX_i]}. \quad (25)$$

Комбинируя это отношение с уравнениями материального баланса (15), (16), получаем уравнение, позволяющее рассчитать равновесную концентрацию лиганда:

$$[X^{b-}] = B - N (A - [Me^{n+}]). \quad (26)$$

Эти значения  $[X^{b-}]$  используют при расчете функций  $F(X)$ ,  $F(X_1)$  как первое приближение. Найдя значение  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_i$ , уточняют величину  $N$  и снова ведут расчет констант и так до тех пор, пока значение констант практически не будет изменяться. Значение  $N$  уточняют по уравнению

$$N = \frac{\sum_i \beta_i [X^{b-}]^{(i-1)}}{\sum \beta_i [X^{b-}]^{(i-1)}}. \quad (27)$$

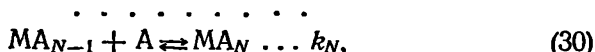
<sup>1</sup> Это допущение не вносит больших ошибок, если лиганд взят в значительном избытке.



## § 2. Метод Бьеррума [8]

Этот метод по своей сути является методом потенциометрического титрования и применим в тех случаях, когда с помощью определения рН может быть вычислена равновесная концентрация лиганда, участвующего в комплексообразовании (например,  $\text{NH}_3$  — при образовании комплексных аминов, цитрат-иона — при образовании комплексных цитратов и т. д.).

В этом случае система со ступенчатым комплексообразованием представляется следующим рядом уравнений:



в соответствии с которым отдельные константы образования

$$k_1 = \frac{[\text{MA}]}{[\text{M}][\text{A}]}, \quad (31)$$

$$k_2 = \frac{[\text{MA}_2]}{[\text{MA}][\text{A}]}, \quad (32)$$

...

$$k_N = \frac{[\text{MA}_N]}{[\text{MA}_{N-1}][\text{A}]}. \quad (33)$$

Бьеррум ввел понятие о функции образования, которая, по определению, равна среднему числу связанных лигандов, приходящихся на один атом комплексообразователя, введенного в раствор, т. е.

$$\bar{n} = \frac{C_A - [\text{A}]}{C_M}, \quad (34)$$

где  $C_A$ ,  $C_M$  — начальные концентрации лиганда и металла соответственно;  $[\text{A}]$  — равновесная концентрация лиганда.

Так как в последнем выражении  $C_A$  и  $C_M$  известны, а  $[\text{A}]$  может быть определена, для каждого опыта в ходе титрования может быть вычислена величина  $\bar{n}$ .

Обычно строят график  $\bar{n} - p(\text{A})$ , который называют кривой образования. Он позволяет судить о предельном координационном числе, реализующемся в изучаемой системе, и кроме того, определить отдельные ступенчатые константы образования.

Если взять на графике точку  $\bar{n} = \frac{1}{2}$  и связывать ее только с равновесием (28), легко понять, что в этот момент имеет место равенство  $[\text{MA}] = [\text{M}]$ , и следовательно, из (31) получаем, что



перепишем уравнение (37)

$$\begin{aligned} A_1\beta_1 + B_1\beta_2 + C_1\beta_3 + \dots + Q_1\beta_n &= R_1, \\ A_2\beta_1 + B_2\beta_2 + C_2\beta_3 + \dots + Q_2\beta_n &= R_2, \\ . &. . . . . \\ A_p\beta_1 + B_p\beta_2 + C_p\beta_3 + \dots + Q_p\beta_n &= R_p. \end{aligned}$$

Из таких  $p$ -условных уравнений получают  $n$  нормальных уравнений следующим путем. Каждое из условных уравнений умножают на свой коэффициент  $A_i$ . Все уравнения складывают и в сумме получают первое нормальное уравнение. Затем все условные уравнения умножаются (каждое на свой коэффициент  $B_i$ ) и тоже складываются, давая второе нормальное уравнение, и т. д.

В итоге получаем  $n$  нормальных уравнений

[illegible]

Решение этой системы тем сложнее, чем больше величина  $n$ . Если  $n = 2$ , уравнения (38) приобретают вид

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 \sum_{i=1}^p (A_i)^2 + \beta_2 \sum_{i=1}^p (A_i B_i) &= \sum_{i=1}^p (A_i R_i) \\ \beta_1 \sum_{i=1}^p (A_i B_i) + \beta_2 \sum_{i=1}^p (B_i)^2 &= \sum_{i=1}^p (B_i R_i) \end{aligned} \right\}. \quad (39)$$

Для конкретного примера определения значений двух ступенчатых констант, исходя из (36), можно записать

$$\bar{n}_i = \frac{\beta_1 [A]_i + 2\beta_2 [A]_i^2}{1 + \beta_1 [A]_i + \beta_2 [A]_i^2},$$

$$\bar{n}_i + \bar{n}_i [A]_i \beta_1 + \bar{n}_i [A]_i^2 \beta_2 = \beta_1 [A]_i + 2\beta_2 [A]_i^2,$$

$$[A]_i (1 - \bar{n}_i) \beta_1 + [A]_i^2 (2 - \bar{n}_i) \beta_2 = \bar{n}_i.$$

В соответствии с (39)

$$\begin{aligned} \beta_1 \sum_{i=1}^p \{[A]_i (1 - \bar{n}_i)\}^2 + \beta_2 \sum_{i=1}^p \{[A]_i^3 (1 - \bar{n}_i) (2 - \bar{n}_i)\} = \\ = \sum_{i=1}^p \bar{n}_i [A]_i (1 - \bar{n}_i), \end{aligned}$$

$$\beta_1 \sum_{i=1}^p \{[A]_i^3 (1 - \bar{n}_i) (2 - n_i)\} + \beta_2 \sum_{i=1}^p \{[A]_i^2 (2 - \bar{n}_i)\}^2 = \sum_{i=1}^p \bar{n}_i [A]_i^2 (2 - \bar{n}_i).$$

Суммы, являющиеся коэффициентами нормальных уравнений, удобно подсчитать, используя такую форму записи:

[illegible]

## ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ

**Пример. Определение состава и константы нестойкости иодистого комплекса серебра методом э. д. с. [13].**

Автор допускал наличие в системе единственного одноядерного комплекса. Электродная ячейка составлялась так:



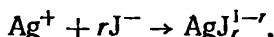
Работа состояла в измерении потенциала, устанавливающегося в ячейке при заполнении ее смесями разного состава.

Из значений потенциалов вычислялась равновесная концентрация простых ионов серебра. Преобразовав (3), получим

$$\epsilon = \epsilon_0 + 0,058 \lg |Ag^+|.$$

По данным А. М. Голуба,  $\epsilon_0 Ag^+ = 0,5286$ . Поэтому  $[Ag^+]$  равна антилогарифму выражения  $\frac{\epsilon - 0,528}{0,058}$ .

Реакция комплексообразования принималась такой:



$$\text{по ЗДМ } \frac{[Ag^+][J^-]^r}{[AgJ_r^{1-r}]} = K_n.$$

Согласно (7)

$$\lg \frac{[AgJ_r^{1-r}]}{[Ag^+]} = r \lg [J^-] - \lg K.$$

Так как

$$[Ag^+] \ll [AgJ_r^{1-r}] \text{ и } C_{J^-} \gg C_{Ag^+},$$

можно записать

$$\lg \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+]} = r \lg C_{J^-} - \lg K.$$

В этом уравнении все величины, кроме  $r$  и  $K$ , известны.

Построив график в координатах  $\lg \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+]} - \lg C_{J^-}$  в случае справедливости начального предположения о единственном комплексе, получим прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $\lg K$ , и имеющую тангенс наклона, равный  $r$ .

Исследуемые смеси готовились из растворов KJ и  $AgNO_3$ .

Начальная концентрация  $Ag^+$  во всех растворах была равна  $10^{-2}$  моль/л, концентрация KJ менялась от 0,9 до 1,6 моль/л. Ионная сила поддерживалась постоянной с помощью  $KNO_3$ .

Полученные автором результаты приведены в табл. 19.

Прямолинейный график, построенный на основании этих данных, показан на рис. 29. Видно, что тангенс угла его наклона к горизонтальной оси, т. е.  $r$ , равен 3, следовательно, комплексный ион должен иметь формулу  $AgJ_3^{2-}$ . Видно также, что ордината, отвечающая  $\lg C_{J^-} = 0$ , равна примерно  $-13,8$ , что дает приближенное значение константы  $1,6 \cdot 10^{-14}$ .

Данные исследования иодистого комплекса серебра

$C_{J-}$ , моль/л	$\lg C_{J-}$	$\epsilon_{Ag/AgJ}$ , мв	$[Ag^+]$	$\lg \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+]}$	$K = \frac{[Ag^+][J^-]}{[AgJ_3^{2-}]}$
—	—	+412	$10^{-2}$	—	—
0,9	-0,0458	-381	$2,19 \cdot 10^{-16}$	13,66	$1,44 \cdot 10^{-14}$
0,95	-0,0223	-386	$1,76 \cdot 10^{-16}$	13,75	$1,37 \cdot 10^{-14}$
1,0	$\pm 0$	-388	$1,64 \cdot 10^{-16}$	13,79	$1,49 \cdot 10^{-14}$
1,1	+0,0414	-397	$1,14 \cdot 10^{-16}$	13,94	$1,39 \cdot 10^{-14}$
1,2	+0,0792	-403	$9,13 \cdot 10^{-17}$	14,04	$1,46 \cdot 10^{-14}$
1,3	+0,1139	-409	$7,08 \cdot 10^{-17}$	14,15	$1,45 \cdot 10^{-14}$
1,4	+0,1461	-417	$4,06 \cdot 10^{-17}$	14,29	$1,29 \cdot 10^{-14}$
1,6	+0,2041	-428	$3,30 \cdot 10^{-17}$	14,48	$1,28 \cdot 10^{-14}$

Более точное значение константы может быть получено усреднением отдельных значений констант, приведенных в последней колонке таблицы.

**Задача.** Определить состав и константу нестойкости иодистого комплекса свинца методом э. д. с.

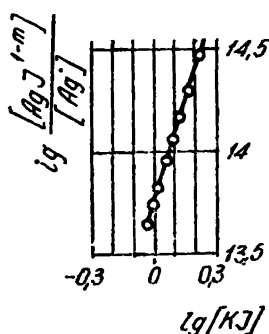


Рис. 29. График зависимости  $\lg \frac{[AgJ^{1-m}]}{[AgJ]}$  от  $\lg [KJ]$ .

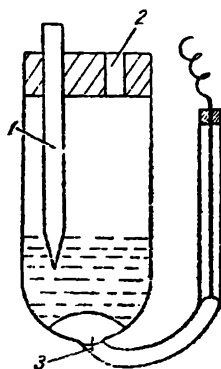


Рис. 30. Амальгамный электрод:

1 — трубка для продувания водорода;  
2 — отверстие для агарового сифона;  
3 — платиновая проволока и ртуть для контакта.

Необходимо исходить из предположения о наличии в системе единственного одноядерного комплекса.

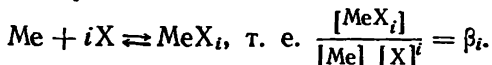
Методика проведения работы такая же, как и в рассмотренном

предыдущем примере, но в данном случае следует пользоваться не твердым свинцовым электродом, а амальгамным, что обеспечит устойчивые значения равновесного потенциала. Амальгамный электрод представляет собой сосуд цилиндрической формы (см. рис. 30), снабженный внизу платиновым контактом. В сосуд наливают исследуемый раствор, через который в течение 15 минут пропускают водород. Затем на дно сосуда вводят 0,2%-ную амальгаму свинца и проводят замер э. д. с. Вторично пропускают водород в течение 5 минут и опять измеряют э. д. с.

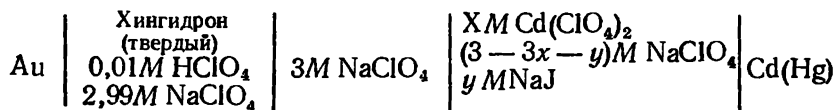
Электродом сравнения служит насыщенный каломелевый электрод. Каждый рабочий раствор должен содержать  $10^{-2}$  моль/л нитрата свинца, иодистый калий, количество которого меняется от опыта к опыту в интервале 0,9—2,9 моль/л. Полученные значения потенциалов пересчитываются на величины равновесных концентраций  $[Pb^{2+}]$ , и из графика, связывающего  $\lg \frac{C_{Pb^{2+}}}{[Pb^{2+}]} - \lg C_{J^{-}}$ , находят  $r = 4$  и константу нестойкости порядка  $10^{-7}$ .

**Пример.** Определение общих ступенчатых констант образования иодидных комплексов кадмия методом Ледена [12].

В отличие от последовательных под общими ступенчатыми константами образования, как говорилось выше, понимают константы таких процессов:



Работа состояла в определении равновесной концентрации  $Cd^{2+}$  с помощью измерения электродного потенциала цепи:



Автор составил ряд смесей, содержавших одну и ту же начальную концентрацию кадмия и переменные количества иодида натрия при постоянной ионной силе, равной трем.

По полученным значениям электродного потенциала рассчитывалась равновесная концентрация  $Cd^{2+}$ -иона. Затем по уравнению (24) (см. стр. 128) вычислялось значение  $N$ , т. е. координационное число некоторого гипотетического единственного комплекса. Значение  $N$  позволяет по (26) найти значение  $[J^{-}]$ .

Теперь есть возможность для каждого опыта по уравнению (20) вычислить  $F_0(J^{-})$ , построить график зависимости  $F_0(J^{-})$  от  $[J^{-}]$  и, экстраполируя кривую на  $[J^{-}] = 0$ , получить, как это видно из (19), значение  $\beta_1$ . Затем, как описано выше, по (20') вычисляют  $F_1(J^{-})$  и, экстраполируя график этой функции на  $[J^{-}] = 0$ , получают  $\beta_2$  и т. д.

Опытные данные, полученные автором, приведены в табл. 20.

Метод Ледена. Опытные данные для определения ступенчатых констант образования иодистых комплексов кадмия

$a = C_{Cd^{2+}} \cdot 10^3$ , моль/л	$b = C_{I^-} \cdot 10^3$ , моль/л	$\epsilon$ , мВ	$[Cd^{2+}] \cdot 10^3$ , моль/л	N, уточнен- ные по (27)	$[I^-] \cdot 10^3$ , моль/л	$\lg F_0(I^-)$
3,33	0	0	3,33	1	0	—
3,33	7,0	7,2	1,90	1,08	5,5	2,138
3,33	16,7	14,6	1,07	1,43	13,5	2,193
3,33	33,7	27,8	0,382	2,25	27,1	2,456
3,33	66,7	54,4	0,0481	3,27	56,0	3,086
3,33	133,3	86,9	0,003 82	3,73	121,0	3,859
3,33	257	121,4	0,000 260	3,87	244	4,720
3,33	404	144,5	0,000 042 9	3,93	391	5,299

По этим данным были найдены значения общих ступенчатых констант образования после уточнения по формуле (27):

$$\beta_1 = 120; \beta_2 = 500; \beta_3 = 10^5; \beta_4 = 3,1 \cdot 10^6.$$

Пример. Определение ступенчатых констант нестойкости хлоридных комплексов  $Tl^{3+}$  методом Бьеррума [14].

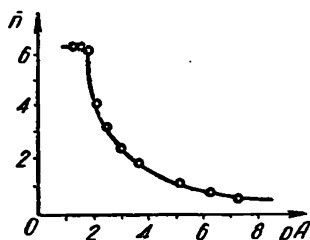


Рис. 31. Кривая образования для системы  $Tl^{3+}$ — $Cl^-$ .

Работа состояла в измерении потенциала хлорсеребряного электрода в смесях, имевших постоянную ионную силу  $\mu = 0,4$ , постоянную кислотность  $0,34$  моль/л, постоянную концентрацию  $Tl(ClO_4)_3 = 0,99 \cdot 10^{-3}$  моль/л и переменные концентрации хлорида натрия.

Из величины потенциала хлорсеребряного электрода рассчитывалось значение равновесной концентрации хлорид-иона. При этом значение  $\epsilon_0$  в условиях опыта равнялось  $-27,2$  мВ. Это давало возможность для каждого опыта согласно выражению (34) (см. стр. 129) вычислять функцию образования  $\bar{n}$  и по этим данным строить график функции образования в координатах  $\bar{n} - \rho[Cl^-]$  (см. рис. 31).

Опытные данные, полученные автором, приведены в табл. 21.

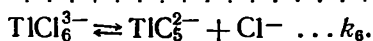
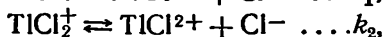
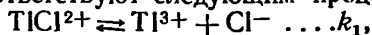


## Метод Бьеррума. Опытные данные для определения ступенчатых констант нестойкости хлоридных комплексов таллия

$C_{Cl^-}$ , моль/л	$\varepsilon$ , мВ	$p[Cl^-]$	$[Cl^-]$ , моль/л	$C_{Cl^-} - [Cl^-]$	$\bar{n}$
0,0360	61,7	1,53	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	6,06
0,0320	65,5	1,59	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	6,06
0,0280	69,0	1,65	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	6,06
0,0200	79,0	1,83	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	5,05
0,0120	95,0	2,10	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	4,15
0,0080	107,0	2,31	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	3,14
0,0040	136,0	2,81	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	2,43
0,0012	263,0	5,01	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,21
0,0008	327,0	6,10	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,81
0,0006	382,0	7,10	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,61

На основании графика (рис. 31) можно сделать вывод, что предельное координационное число в ряду ступенчатых комплексов в условиях опыта не превышает шести.

При  $\bar{n} = 0,5; 1,5 \dots 5,5$  (см. стр. 118) были получены такие значения показателей константы нестойкости:  $pk_1 = 7,50$ ;  $pk_2 = 4,50$ ;  $pk_3 = 2,75$ ;  $pk_4 = 2,25$ ;  $pk_5 = 1,95$ ;  $pk_6 = 1,75$ . Эти константы соответствуют следующим процессам:



**Задача.** Определить ступенчатую константу нестойкости бромидных комплексов  $Tl^{3+}$  методом Бьеррума.

Подход к решению этой задачи ясен из предыдущего примера. В данном случае для измерения равновесной концентрации бромид-ионов следует изготовить бромсеребряный электрод: наплавлением бромида серебра на серебряную пластинку и определить его нормальный потенциал в условиях, которые будут сохраняться во всех опытах: содержание  $Tl(ClO_4)_3 = 1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л, кислотность по  $HClO_4 = 1$  моль/л;  $\mu = 1,2$ , температура  $20^\circ C$ .

Начальную концентрацию бромид-иона следует менять в пределах  $4 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2}$  моль/л и создавать ее с помощью бромида натрия. По полученным значениям  $[Br^-]$  рассчитать  $\bar{n}$ , построить график  $\bar{n} - p[Br^-]$  и определить константы нестойкости шести последовательных комплексов. Предельное координационное число равно шести. Для указанных условий эксперимента можно ожидать следующих значений  $pk$ :

$$pk_1 = 8,9; pk_2 = 7,5; pk_3 = 5,7;$$

$$pk_4 = 4,0; pk_5 = 3,1; pk_6 = 2,4.$$

## ГЛАВА II

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

#### СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Применению метода полярографии для исследования координационных соединений посвящено большое количество работ.

Сущность метода сводится к электровосстановлению или электроокислению исследуемого вещества, находящегося в растворе, причем ход процесса фиксируется посредством снятия вольтамперной кривой, отражающей зависимость силы тока, который проходит через электролитическую ячейку, от приложенного напряжения. В качестве одного из электродов используют капельный ртутный электрод, а в качестве другого — донную ртуть (большой поверхности) или каломельный полуэлемент. Ток, проходящий через электролитическую ячейку, очень мал и поэтому полярографическое исследование какого-либо раствора практически не изменяет его состава. Теория и практика вопроса изложены в ряде руководств и обзорных статей [15—19].

Полярографические измерения можно проводить как на простом визуальном приборе, так и на более сложных приборах с автоматической регистрацией. На рис. 32 приведена схема визуальной установки. Напряжение от аккумулятора  $A_k$  подается на реохорд  $AB$ . Для регулировки и контроля напряжения в цепь включается реостат  $R_1$  и вольтметр  $V$ .

Обычно на реохорд подается напряжение около двух вольт, оно достаточно для восстановления большинства неорганических катионов. Так как длина реохорда составляет 100 см, то 1 см соответствует 0,02 вольта. К реохорду подсоединяется каломельный полуэлемент (точка  $A$ ), а к подвижному контакту — капаящий ртутный электрод. В цепь включается микроамперметр  $G$  с большой шкалой (100 делений) для отсчета силы тока. Микроамперметр шунтируется реостатом  $R_2$ .

Часто в лабораторной практике пользуются регистрирующим полярографом. В этом случае мотор, вращающийся с постоянной скоростью, приводит в движение потенциометрический барабан,

скользящий контакт, внутреннюю часть фотокассеты; полярограмма получается автоматически. На рис. 33 представлена схема такого полярографа.

Напряжение, поступающее от источника тока  $B$ , подается на потенциометрический барабан  $P$ . Последний приводит в движение мотор  $M$ . Вдоль барабана движется скользящий контакт, подающий на электролитическую ячейку все возрастающее напряжение. Одновременно в фотокассете  $C$  вращается фотобумага,

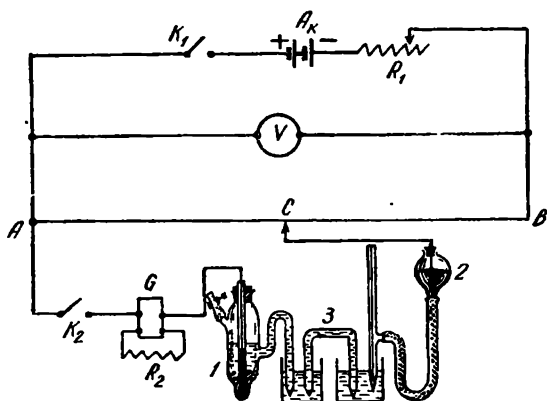


Рис. 32. Схема визуального полярографа и электролитической ячейки.

на которую падает луч света  $L$ , отраженный зеркальным гальванометром  $G$ ; чувствительность последнего регулируется шунтом  $S$ . Капельный ртутный электрод  $A$  агаровым мостиком  $J$  связан с каломельным полуэлементом  $E$ ;  $D$  — испытуемый раствор.

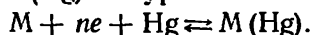
Полученная каким-либо способом вольтамперная кривая (полярографическая волна) характеризует концентрацию и природу восстанавливающегося на катоде вещества. Высота волны (предельный диффузионный ток) прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества. Потенциал, при котором ток достигает половины предельного значения (потенциал полуволны  $\epsilon_{1/2}$ ), является величиной постоянной для данного исследуемого восстанавливающегося вещества, его качественной характеристикой, не зависящей от концентрации.

Применение полярографического метода ограничивается обратимыми процессами (имеется в виду обратимость процесса как образования и диссоциации комплекса, так и электродных реакций) и, естественно, охватывает комплексы, металло-ион которых способен восстанавливаться на ртутном катоде. Если к раствору металло-иона, имеющего потенциал полуволны  $\epsilon_{1/2}$ , добавить вещество  $X$ , то в случае образования комплекса  $MX_p$  потенциал полуволны сдвинется в отрицательную область. Ниже будет

показано, как по величине сдвига потенциала полуволны и значениям концентрации адденда (лиганда) можно определить состав образующегося комплекса и его константу нестойкости.

### СЛУЧАЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО КОМПЛЕКСА

Пусть в растворе имеется ион металла  $M^{n+}$ , который разряжается на ртутном-капельном электроде с образованием амальгамы  $M(Hg)$  по уравнению



Потенциал капельного ртутного электрода в любой момент времени, если процесс восстановления протекает обратимо, определяется выражением

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_a}{a_{Hg} a_m}, \quad (1)$$

где  $a_a$  — активность амальгамы;  
 $a_{Hg}$  — активность ртути;  
 $a_m$  — активность разряжающихся ионов у поверхности электрода.

Учитывая известные соотношения между концентрацией и активностью, выражение (1) перепишем так:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a f_a}{a_{Hg} C_m f_m}. \quad (2)$$

Рис. 33. Схема автоматического полярографа.

Здесь  $C_a$  — концентрация амальгамы;  
 $C_m$  — концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода;  
 $f_a, f_m$  — коэффициенты активности амальгамы и ионов в растворе соответственно.

В выражениях (1), (2)  $E_0$  — нормальный потенциал амальгамы, т. е. э. д. с. цепи  $H_2 | M^{n+} | M(Hg)$  при условии, что  $C_a f_a / a_{Hg} C_m f_m = 1$ .

Ввиду того что количество образовавшейся амальгамы мало, активность ртути можно считать постоянной величиной, тогда выражению (2) можно придать вид

$$E = \epsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a f_a}{C_m f_m}, \quad (3)$$

где  $\epsilon = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Hg}$ .

Между концентрацией амальгамы ( $C_a$ ) и силой тока, а также между концентрацией ионов в приэлектродном слое ( $C_m$ ) и силой тока, как показали Илькович и Гейровский, существует прямо пропорциональная зависимость

$$C_m = x_m^{-1} (i_d - i), \quad (4)$$

$$C_a = x_a^{-1} i, \quad (5)$$

где  $i_d$  — предельный, или диффузионный, ток;  
 $x_m, x_a$  — постоянные, зависящие от коэффициентов диффузии ионов в растворе и металла в амальгаме (например,  $x_m = nD_m^{1/2}$ , здесь  $D_m$  — коэффициент диффузии ионов в растворе,  $x$  — постоянная)<sup>1</sup>.

Заменим выражения концентраций в (3) на соответствующие им выражения из (4), (5):

$$E = \epsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_m f_a}{x_a f_m} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}. \quad (6)$$

Это и есть уравнение полярографической волны. Его обычно переписывают в виде

$$E = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \quad (7)$$

где

$$E' = \epsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_m f_a}{x_a f_m}. \quad (7a)$$

Величина  $E'$  по своему смыслу является потенциалом капельного электрода в том случае, если ток разряда ионов равен половине предельного тока; тогда  $i = \frac{1}{2} i_d$  и второе слагаемое в выражении (7) обращается в нуль. Поэтому  $E'$  называют потенциалом полуволны  $E_{1/2}$ .

<sup>1</sup> В 30-х годах Илькович вывел эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость диффузионного тока от ряда факторов:

$$i_d = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C.$$

Здесь  $i_d$  — диффузионный ток,  $мк\alpha$ ;

$n$  — число электронов, участвующих в реакции одной молекулы электроактивного вещества;

$D$  — коэффициент диффузии электроактивного вещества,  $см^2/сек$ ;

$C$  — концентрация восстанавливающегося вещества,  $моль/мл$ ;

$m$  — вес ртути, вытекающей из капилляра,  $г$ ;

$t$  — период капания,  $сек$ .

Все эти величины можно разбить на две группы:

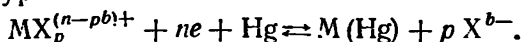
1)  $nD^{1/2}$  — зависят от свойства раствора;

2)  $m^{2/3} t^{1/6}$  — зависят от свойства капилляра.

Из уравнения Ильковича следует, что при условии постоянства перечисленных факторов 1) и 2)  $i_d = xC$ , т. е. величина диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации полярографируемого вещества. Коэффициенты пропорциональности в уравнении Ильковича мы обозначаем  $x$  во избежание возможной путаницы с константами равновесия (ЗДМ).

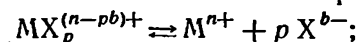
Потенциал полуволны является весьма важной величиной при характеристике полярографических процессов. Смещение потенциала полуволны в отрицательную область является одним из главных признаков, указывающих на наличие процесса комплексообразования в растворе.

Перейдем к анализу полярографической волны в том случае, когда в растворе происходит образование комплекса. Допустим, к раствору ионов  $M^{n+}$  добавлен реактив  $X^{b-}$ , образующий с ионами металла комплексный ион  $MX_p^{(n-pb)+}$ , который может обратимо разряжаться на капельном электроде с образованием амальгамы металла по уравнению

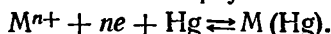


Условно этот процесс можно разбить на два:

1) диссоциацию комплексного иона на простые ионы



2) разряд простого иона на ртутном капельном электроде



Имеет ли место в действительности такой ступенчатый механизм или нет, не имеет принципиального значения, ибо при обратимом процессе конечный результат не зависит от формы пути.

Потенциал капельного электрода и в этом случае должен быть записан в таком же виде, как и в формуле (3):

$$E = \varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a f_a}{C_m f_m}.$$

Но только здесь мы должны учесть, что концентрация свободных ионов металла зависит от прочности комплексного иона, т. е. от его константы нестойкости:

$$K = \frac{[M^{n+}][X^{b-}]^p}{[MX_p^{(n-pb)+}]}, \quad (8)$$

поэтому в (3) мы должны подставить концентрацию  $M^{n+}$  из (8)

$$[M^{n+}] = \frac{K [MX_p^{(n-pb)+}]}{[X^{b-}]^p},$$

$$E = \varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a f_a [X^{b-}]^p f_{X^p}}{K [MX_p^{(n-pb)+}] f_{MX}},$$

где  $f_X$ ,  $f_{MX}$  — коэффициенты активности ионов  $X^{b-}$  и  $MX_p^{(n-pb)+}$  соответственно,

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{MX}}{f_a f_X} + \frac{RT}{nF} \ln K - p \frac{RT}{nF} \ln [X^{b-}] - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a}{[MX_p^{(n-pb)+}]}. \quad (9)$$

При избытке реактива в растворе можно с известным приближением считать, что его количество в приэлектродном слое не зависит от протекания реакции восстановления комплексного иона.

Концентрация амальгамы и концентрация комплексного иона в приэлектродном слое зависят от тока разряда линейно. В силу этого выражение для полярографической волны в случае комплексообразования имеет вид

$$E = \epsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{MX} x_c}{f_a f_X x_a} + \frac{RT}{nF} \ln K - p \frac{RT}{nF} \ln [X^{b-}] - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \quad (10)$$

где  $x_c$  — коэффициент пропорциональности в уравнении, связывающем концентрацию комплексных ионов с током разряда;

$x_a$  — то же для образования амальгамы.

Выражение (10) можно переписать теперь так:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}. \quad (11)$$

В данном случае потенциал полувольтны

$$E_{1/2} = \epsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{MX}}{f_a f_X} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_c}{x_a} + \frac{RT}{nF} \ln K - p \frac{RT}{nF} \ln [X^{b-}]. \quad (12)$$

Сопоставим величину потенциала полувольтны для случая разряда простых ионов и для случая разряда комплексных ионов. Для большей наглядности такое сопоставление следует делать при постоянной ионной силе раствора. Тогда, вычитая из (12) выражение (7а), получаем

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^* - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_c}{x_a} + \frac{RT}{nF} \ln K - p \frac{RT}{nF} \ln [X^{b-}]. \quad (13)$$

Выражение можно упростить, приняв, что коэффициенты  $x_c$  и  $x_a$  мало различаются при разряде простых и комплексных ионов. Тогда

$$\Delta E_{1/2} \simeq E_{1/2}^* - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln K - p \frac{RT}{nF} \ln [X^{b-}]. \quad (14)$$

Из этого выражения видно, что потенциал полувольтны в случае разряда комплексного иона должен быть смещен в отрицательную сторону в тем большей мере, чем прочнее комплекс  $MX_p^{(n-pb)+}$ , т. е. чем меньше константа  $K$ . Смещение потенциала полувольтны зависит также от коэффициентов диффузии ионов в растворе и металла в амальгаме, так как  $x_c$  и  $x_a$  зависят от коэффициентов диффузии. Смещение также зависит от количества реактива  $X^{b-}$ .

Выражение (14) при переходе к десятичным логарифмам и комнатной температуре приобретает вид

$$\Delta E_{1/2} \simeq E_{1/2}^* - E_{1/2} = \frac{0.058}{n} \lg K - p \frac{0.058}{n} \lg [X^{b-}]. \quad (14a)$$

Последнее выражение оказывается очень удобным для детального изучения комплексообразования. Действительно, откладывая смещение потенциала полуволны против количества лиганда, мы должны получить в координатах  $\Delta E_{1/2} - \lg [X^{b-}]$  прямую линию.

Тангенс угла наклона этой прямой равен  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \lg [X^{b-}]} = -p \frac{0,058}{n}$ , а отрезок на оси  $\Delta E_{1/2}$  дает величину, связанную с константой нестойкости комплекса.

Отсутствие линейной зависимости между  $\Delta E_{1/2} - \lg C$  указывает на наличие более сложных процессов в системе, чем предполагали. Обычно в этом случае предполагают, что имеет место ступенчатое комплексообразование, рассматриваемое ниже.

Таким образом, по смещению потенциала полуволны мы имеем возможность находить и координационное число  $p$ , и константу нестойкости комплекса из выражений

$$p = -\frac{n \operatorname{tg} \varphi}{0,058}, \quad (15)$$

$$\lg K = \frac{n \Delta E_{1/2} ([X^{b-}] = 1)}{0,058}. \quad (16)$$

Вычисление константы нестойкости изучаемого комплекса по (16) дает обычно лишь приближенные значения. Более точно эту величину можно рассчитать, усредняя ряд значений  $K$ , полученных из преобразованного уравнения (14а)

$$\lg K = \frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,058} + p \lg [X^{b-}] \quad (17)$$

путем подстановки в него соответствующих парных значений  $\Delta E_{1/2}$  и  $[X^{b-}]$ , причем при значительном избытке лиганда принимают  $[X^{b-}] = C_{X^{b-}}$ .

## СЛУЧАЙ СТУПЕНЧАТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Для расчета констант нестойкости (или обратных им величин — констант образования) в этом случае можно пользоваться методом Дефорда и Юма, Яцимирского и др. [20, 21].

### § 1. Метод Дефорда и Юма

Суть метода Дефорда и Юма состоит в следующем [20]. Потенциал капающего ртутного электрода

$$e_{\kappa, \text{э}} = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a^0 f_a}{C_{\text{М}}^0 f_{\text{М}}}, \quad (18)$$

где  $C_a^0$  — концентрация атомов металла  $M$  в амальгаме у поверхности капли;

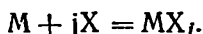


$f_a$  — коэффициент активности этих атомов, принимаемый за единицу из-за большого разбавления амальгамы;

$C_m^0$  — концентрация ионов металла в растворе у поверхности электрода;

$f_m$  — коэффициент активности ионов  $M$  в растворе.

Если к раствору иона  $M$  добавим комплексообразователь  $X$ , процесс комплексообразования можно изобразить следующим образом:



Применяя закон действующих масс к этому процессу, протекающему во всем объеме раствора, имеем

$$[MX_j] f_{MX_j} = \beta_j [M] f_m C_x^j f_x^j, \quad (19)$$

где  $\beta_j$  — константа образования комплекса  $MX_j$ ;

$[ ]$  — соответствующие равновесные концентрации;

$f$  — коэффициенты активности;

$C_x$  — начальная концентрация лиганда, которая, будучи избыточной, принимается за равновесную.

Для приэлектродного слоя (индексы  $^0$ ) предыдущее выражение принимает вид

$$[MX_j^0] f_{MX_j} = \beta_j [M^0] f_m C_x^j f_x^j. \quad (20)$$

В этом случае из-за избытка лиганда величина его концентрации в приэлектродном слое равна концентрации в основной массе раствора.

Записав уравнение (20) для всех возможных комплексов и просуммировав, получим

$$[M^0] f_m = \frac{\sum [MX_j^0]}{\sum \frac{\beta_j C_x^j f_x^j}{f_{MX_j}}}. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (18), находим

$$\epsilon_{к.э} = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a^0 \sum \frac{\beta_j C_x^j f_x^j}{f_{MX_j}}}{\sum [MX_j^0]}. \quad (22)$$

При наличии в избытке индифферентного электролита ток в полярографической ячейке

$$i = \sum_i i_i = \kappa \sum_i D_i ([MX_i] - [MX_i^0]). \quad (23)$$

Здесь  $\kappa$  — константа капилляра  $m^{3/2} t^{1/2}$ ;

$D_i$  — константа, включающая коэффициент диффузии комплексов  $MX_i = 605 n D^{1/2}$ .

Уравнение (23) можно еще записать так:

$$i = \kappa D'_c \sum_j^I ([MX_j] - [MX_j^0]), \quad (24)$$

где  $D'_c$  — кажущаяся константа диффузии для смеси всех комплексов  $MX_j$ , описываемая выражением

$$D'_c = \frac{\sum_j \frac{D_j \beta_j C_X^I f_X^I}{f_{MX_j}}}{\sum_j \frac{\beta_j C_X^I f_X^I}{f_{MX_j}}}. \quad (25)$$

В пределе выражение (24) дает диффузионный ток

$$i_d = \kappa D'_c \sum_j^I [MX_j]. \quad (26)$$

С другой стороны, ток в полярографической ячейке

$$i = \kappa D'_M C_a^0, \quad (27)$$

здесь  $D'_M$  — константа диффузии металлических атомов в амальгаме.

Подставляем (26) в (24) и преобразуем выражение, тогда получим

$$\sum [MX_j^0] = \frac{i_d - i}{\kappa D'_M}. \quad (28)$$

Из уравнения (27) следует

$$C_a^0 = \frac{i}{\kappa D'_M}. \quad (29)$$

Подставив (28) и (29) в (22) и учтя, что для значения  $\epsilon_{\kappa, z} = \epsilon_{1/2}$  имеет место соотношение  $i/(i_d - i) = 1$ , найдем

$$(\epsilon_{1/2})_c = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D'_c}{D'_M} \sum_j \frac{\beta_j C_X^I f_X^I}{f_{MX_j}}, \quad (30)$$

где  $(\epsilon_{1/2})_c$  — потенциал полуволны для раствора комплексов  $MX_j$ .

Потенциал полуволны простого иона  $M$ , если его коэффициент активности равен единице (индекс  $s$  обозначает принадлежность величины, его содержащей, к простому иону  $M$ ):

$$(\epsilon_{1/2})_s = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D'_s}{D'_M}. \quad (31)$$

Объединяя выражения (31) и (30), имеем

$$(\epsilon_{1/2})_s - (\epsilon_{1/2})_c = \frac{RT}{nF} \left[ \ln \frac{D'_c}{D'_s} + \ln \sum_j \frac{\beta_j C_X^I f_X^I}{f_{MX_j}} \right].$$

Переходим к десятичным логарифмам и преобразуем полученное уравнение:

$$\sum \frac{\beta_i C_X^i f_X^i}{f_{MX_i}} = \text{антилогарифм} \left\{ 0,435 \frac{nF}{RT} \left[ (\epsilon_{1/2})_s - (\epsilon_{1/2})_c \right] + \lg \frac{D'_s}{D'_c} \right\}. \quad (32)$$

Правая часть выражения (32) может быть вычислена из экспериментальных данных для каждого значения  $C_X$ .  $D'_s$  и  $D'_c$  находят с помощью уравнения Ильковича при известной константе капилляра.

Таким образом, для ряда значений  $C_X$  можно получить соответствующие значения  $F_0(X)$ , где

$$F_0(X) = \sum \frac{\beta_i C_X^i f_X^i}{f_{MX_i}}.$$

Ограничиваясь некоторым предельным координационным числом, например 4, и предполагая образование всех ступенчатых продуктов без исключения, запишем

$$F_0(X) = \sum \frac{\beta_i C_X^i f_X^i}{f_{MX_i}} = \left( \frac{\beta_0 C_X^0 f_X^0}{f_{MX_0}} + \frac{\beta_1 C_X f_X}{f_{MX_1}} + \dots + \frac{\beta_4 C_X^4 f_X^4}{f_{MX_4}} \right). \quad (33)$$

По понятным причинам  $\beta_0$  должно быть принято за единицу<sup>1</sup>, тогда можно сконструировать  $F_1(X)$

$$F_1(X) = \frac{\left[ F_0(X) - \frac{1}{f_{MX_0}} \right] f_{MX_1}}{C_X f_X} = \beta_1 + \frac{\beta_2 C_X f_X f_{MX_1}}{f_{MX_2}} + \frac{\beta_3 C_X^2 f_X^2 f_{MX_1}}{f_{MX_3}} + \frac{\beta_4 C_X^3 f_X^3 f_{MX_1}}{f_{MX_4}}. \quad (34)$$

Как видно из выражения (34), если построить график в координатах  $F_1(X) - C_X$ , отрезок на оси ординат при  $C_X = 0$  должен дать значение  $\beta_1$ .

Таким же образом составим функцию

$$F_2(X) = \frac{(F_1(X) - \beta_1) f_{MX_2}}{C_X f_X f_{MX_1}} = \beta_2 + \frac{\beta_3 C_X f_X \cdot f_{MX_2}}{f_{MX_3}} + \frac{\beta_4 C_X^2 f_X^2 f_{MX_2}}{f_{MX_4}}. \quad (35)$$

Откладывая на том же графике  $F_2(X)$  против  $C_X$  и экстраполируя кривую на нулевое значение  $C_X$ , мы получаем значение  $\beta_2$ .

<sup>1</sup> Формально, применяя ЗДМ к равновесию  $M + jX \rightleftharpoons MX_j$ , при  $j=0$  получаем

$$\beta_0 = \frac{[MX_0]}{[M][X]^0} = \frac{[M]}{[M]} = 1.$$

Таким же способом, построив функции  $F_3(X)$  и  $F_4(X)$ , можем найти точечные значения всех четырех констант<sup>1</sup>.

Подобный метод определения констант нестойкости был предложен Леденом [12] для потенциометрических измерений.

## § 2. Метод Яцимирского

К. Б. Яцимирский [21] разработал другой метод определения константы нестойкости комплексов для случая ступенчатого комплексобразования. Здесь используется описанный выше прием: при определении состава строят график, где на одной оси откладывают смещение полувольты, а на другой — логарифм концентрации лиганда. При наличии в системе одного комплекса эта зависимость выражена прямой линией.

Отклонение связи этих величин от линейной является основанием для заключения о наличии в системе ступенчатого комплексобразования, которому приписывают схему

$$MX_{p+1} = MX_p + X. \quad (36)$$

Уравнение этого процесса может быть записано так:

$$E_{1/2} = \frac{0,058}{n} \lg C^p (C + k) - \frac{0,058}{n} \lg K, \quad (36a)$$

где  $K$  — полная константа нестойкости комплекса с координационным числом  $p + 1$ ;

$k$  — константа процесса (36);

$C$  — начальная концентрация лиганда, в связи с большим его избытком может быть принята за равновесную.

В соответствии с уравнением (36a) связь величин  $E_{1/2}$  и  $\lg C$  отклоняется от линейной, и мы получаем на графике плавную кривую, обращенную выпуклостью к оси абсцисс.

Дифференцируя уравнение (36a) по логарифму концентрации лиганда, имеем

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \lg C} = \frac{0,058}{n} \left( p + \frac{C}{C + k} \right). \quad (37)$$

Когда концентрации комплексов  $MX_{p+1}$  и  $MX_p$  равны, из выражения (36) следует

$$C = k.$$

<sup>1</sup> Н. П. Комарь предложил расчетный метод определения констант нестойкости с использованием метода наименьших квадратов. В этом случае можно получить с желаемой надежностью интервальное значение константы. Если этот интервал включает в себя нуль, то, следовательно, и константа является статистическим нулем, а значит, соединение, которому эта константа приписывалась, реально не существует. В этом большое преимущество расчетного метода перед описанным геометрическим. Недостатком же его является некоторая громоздкость и сложность вычислений.

Тогда уравнение (37) превращается в

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \lg C} = \frac{0,058}{n} \left( p + \frac{1}{2} \right). \quad (38)$$

Постулируя существование непрерывного ряда комплексов и придавая  $p$  целочисленные значения, например, 0, 1, 2, 3

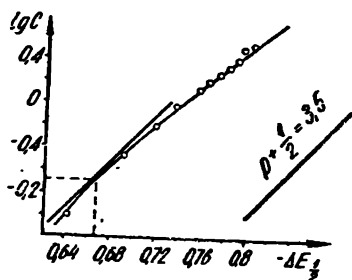
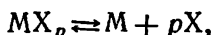


Рис. 34. Смещение полуволны  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии иодистого калия.

и т. д., вычисляют по последнему уравнению значения угловых коэффициентов и проводят под вычисленными углами те касательные, которые допускаются формой данной кривой.

Координаты точек касания по оси  $\lg C$  определяют величины соответствующих  $k$ . Например, для  $p = 3$  координата точки касания  $p + \frac{1}{2} = 3,5$  на оси концентраций дает непосредственно величину  $k_4$ . Для нахождения значений  $K$ , отвечающих процессу

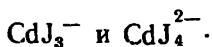


используют уравнение (36а), куда подставляют обе координаты соответствующей точки касания.

На основании разработанного метода К. Б. Яцимирский вычислил константу нестойкости ряда комплексных соединений по экспериментальным данным других авторов.

На рис. 34, 35 показано смещение полуволны кадмия при добавлении к растворам его солей иодистого калия и аммиака [24], а на рис. 36 — смещение полуволны свинца при добавлении ацетат-иона [25]. Для иодидного комплекса форма кривой позволила Яцимирскому провести только одну касательную, соответствующую значению  $p + \frac{1}{2} = 3,5$ . При этом логарифм  $C$ , равный логарифму  $k_4$ , для точки касания оказался  $-0,70$ .

Таким образом, в данном интервале концентраций иодистого калия автор предполагает наличие только двух комплексных ионов:



Для ряда комплексов кадмия с аммиаком установлены две точки касания, соответствующие значениям:  $p + \frac{1}{2} = 3,5$  и  $4,5$

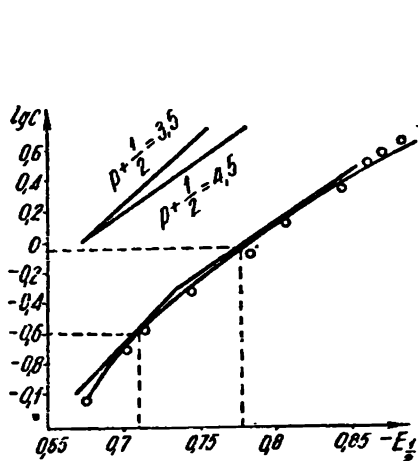


Рис. 35. Смещение полувольты  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии аммиака.

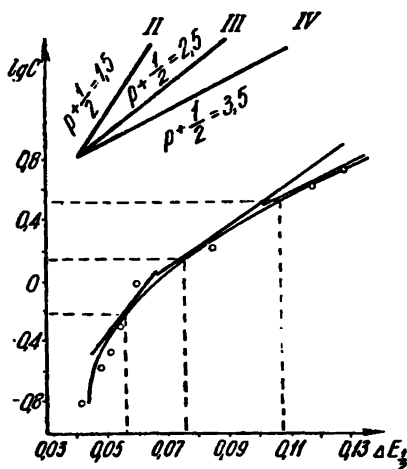


Рис. 36. Смещение полувольты  $\text{Pb}^{2+}$  в присутствии ацетат-иона.

(наличие в растворе трех комплексных ионов), и для системы ацетат — свинец — четыре комплекса.

### ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ

**Пример.** Определение состава и константы нестойкости иодистого комплекса кадмия [24].

Готовят растворы с постоянной концентрацией металло-иона и переменной концентрацией лиганда. Исходные вещества — нитрат кадмия и иодид калия.

Пусть концентрация нитрата кадмия во всех растворах равна  $4 \cdot 10^{-3}$  моля, а концентрация иодида калия меняется от 0,1 до 3 молей через каждые 0,3 моля.

Целесообразно растворы готовить разведением: для этого выгодно приготовить  $4 \cdot 10^{-2}$  М раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и 4 М раствор КИ. Если нужно приготовить 50 мл раствора, в котором концен-

трация  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ , а КЖ 1 М, тогда нужно ввести в первую колбу  $x$  мл  $4 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $y$  мл 4 М раствора КЖ:

$$\begin{aligned} 50 \cdot 4 \cdot 10^{-3} &= 4 \cdot 10^{-2} x, & x &= 5, \\ 50 \cdot 1 &= 4y, & y &= 12,5. \end{aligned}$$

В мерную колбу на 50 мл вводится из прокальброванных бюреток 5 мл  $4 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и 12,5 мл 4 М раствора КЖ. Далее добавляется аналогично рассчитанное количество раствора индифферентного электролита ( $\text{KNO}_3$ ) до постоянной ионной силы, равной трем, и объем колбы доводится водой до метки. Точно так же готовится стандартный раствор (раствор, содержащий  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$  М, и раствор  $\text{KNO}_3$  до той же ионной силы).

Затем приступают к определению потенциала полуволн стандартного раствора. Схему собирают согласно рис. 32.

В электролизер наливают 10—15 мл упомянутого раствора. Для удаления кислорода перед опытом пропускают в течение 15—20 минут очищенный водород. После этого включают ключом  $K_1$  аккумулятор, реостатом  $R_1$  подбирают сопротивление так, чтобы на линейку подавалось два вольта. Поднимают грушу капающего электрода, замыкают ключ  $K_2$  и подбирают шунт  $R_2$  (максимум напряжения должен вызывать максимальное отклонение стрелки микроамперметра, не выходящее за пределы шкалы).

Затем приступают непосредственно к измерениям. С помощью подвижного контакта на реохорде меняют напряжение через каждые 0,02 вольта, одновременно записывают показания микроамперметра (отмечают максимальный выброс стрелки). Измерения проводят до тех пор, пока величина силы тока перестанет расти при увеличении напряжения. Полученные данные наносят на график в координатах  $J - V$ , определяют потенциал полуволны и сверяют с табличными данными. В случае совпадающих результатов при повторных измерениях приступают к полярографированию смесей. Полученные данные наносят на аналогичные графики и определяют потенциалы полуволн в зависимости от концентрации лиганда.

Потенциал полуволны может быть определен известным методом касательных [19] либо более точным графическим методом, суть которого состоит в следующем.

По определению потенциал полуволны есть тот потенциал, при котором ток в ячейке составляет половину предельного (диффузионного). В этот момент, как видно из уравнения (11) (см. стр. 143),  $E_{1/2} = E$ . Графически значение  $E_{1/2}$  может быть найдено как

пересечение прямолинейного графика, связывающего  $E$  и  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  с осью напряжений, проходящей через нулевое значение  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  (см. рис. 37).

По литературным данным [15], потенциал полуволны для нитрата кадмия в растворах нитрата калия (1,8 М) — 0,594 в.

Для растворов, состоящих из нитрата кадмия и иодида калия различных концентраций, описанным способом были определены потенциалы полуволны<sup>1</sup>, показавшие систематический сдвиг в отрицательную сторону (см. табл. 22).

Таблица 22

Изменение значений  $E_{1/2}$  с изменением концентрации лиганда в системе  $\text{Cd}^{2+} - \text{I}^-$

Молярность растворов КИ $E_{1/2}$ , в	0,1 -0,639	0,3 -0,689	0,6 -0,719	0,9 -0,737	1,2 -0,755	1,5 -0,785
Молярность растворов КИ $E_{1/2}$ , в	—	1,8 -0,776	2,1 -0,783	2,4 -0,790	2,7 -0,794	3,0 -0,804

Построив график  $E_{1/2} - \lg X^{b-}$ , где ( $X^{b-} \approx C_{\text{I}^-}$ ), показанный на рис. 38, мы убеждаемся на основании его прямолинейности в

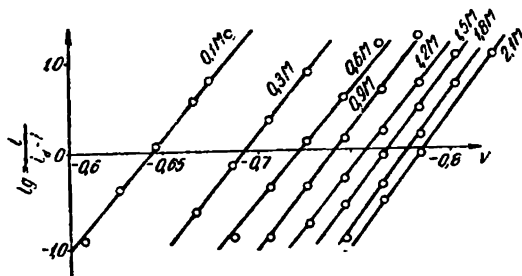


Рис. 37. Проверка обратимости электродных процессов в системе  $\text{Cd}^{2+} - \text{I}^-$ .

том, что система в изученных условиях содержит только один комплекс. Тангенс угла наклона этой прямой равен 0,11. По формуле (15) (стр. 144) мы получаем для координационного числа значение

$$p = \frac{2 \cdot 0,11}{0,058} = 3,8 \approx 4.$$

<sup>1</sup> Следует отметить, что графики на рис. 37, по которым определены  $E_{1/2}$ , являются прямыми линиями с угловым коэффициентом, отвечающим теории, что свидетельствует об обратимости процесса восстановления и, следовательно, о применимости полярографического приема для решения поставленной задачи.



Зная величину  $p$  и используя формулу (14а), можно установить значение константы нестойкости комплексного иона  $\text{CdJ}_4^{2-}$ . Оно оказалось равным  $5 \cdot 10^{-6}$ .

**Задача.** Определить состав и константу нестойкости тиосульфатного комплекса одновалентного таллия.

Предположить существование в системе единственного комплекса.

Для работы взять  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  квалификации х. ч., а тиосульфат натрия дважды перекристаллизовать из воды и определить содержание тиосульфата в препарате.

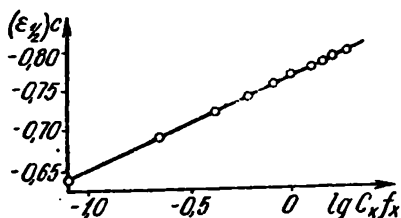


Рис. 38. Зависимость потенциала полувольты  $\text{Cd}^{2+}$  от логарифма активности КЖ.

Приготовить растворы, в которых содержание тиосульфата натрия было бы 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,2; 0,5; 1,5 моль/л, а конечная концентрация  $\text{Ti}^+$  во всех растворах —  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Провести полярографирование раствора сульфата таллия на фоне  $\text{KNO}_3$  и определить потенциал полувольты  $\text{Ti}^+$  в условиях эксперимента. После этого находить  $E_{i,2}$  в указанных выше смесях  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  с тиосульфатом.

В данном случае можно не удалять предварительно кислород из раствора, так как экспериментально установлено, что раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  сам по себе устраняет помехи от кислорода.

Потенциалы полувольт рассчитать двумя методами: по способу касательных и по данным графика  $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$ .

Построить график зависимости  $E_{i,2}$  от  $\lg C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  и убедиться, что получена прямолинейная зависимость, а значит, первоначальное предположение о наличии в системе единственного комплекса справедливо. По тангенсу угла наклона прямой найти координационное число  $n$ , используя формулу (14а), значение константы нестойкости комплексного иона.

Изучаемый комплекс имеет  $p=1$ . М. С. Новаковский и Т. М. Шмаева для  $pK$  получили 1,91.

**Пример.** Определение ступенчатых констант образования в системе  $\text{Zn}^{2+}$  — пиридин [26].

Авторы исходят из предположения о существовании в системе четырех комплексов вида  $Zn(Py)_i^{2+}$  ( $i = 1, \dots, 4$ ).

Работа велась приемами, разработанными Дефордом и Юмом (см. стр. 144). Исходный раствор пиридина был 2,01 мл/л. Его концентрация устанавливалась потенциометрическим титрованием соляной кислотой. Каждый рабочий раствор имел концентрацию  $Zn^{2+}$ , равную  $10^{-4}$  моль/л,  $KCl$ —0,1 моль/л, желатины — 0,01%. Количество пиридина изменялось в пределах 0,02—0,5 моль/л.

Потенциалы полуволны определялись графически в координатах потенциал капельного электрода (против насыщенного каломельного) —  $\lg \frac{i}{i_d - i}$ .

Полученные результаты сведены в табл. 23

Таблица 23  
Значения  $E_{1/2}$  для различных  
концентраций лиганда

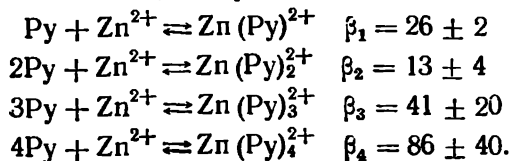
Концентрация, моль/л	$i_d$ , мка	$E_{1/2}$
0,0000	2,03	1,0012
0,0201	1,91	1,0062
0,0402	1,91	1,0096
0,0804	1,85	1,0147
0,1005	1,76	1,0165
0,2010	1,70	1,0241
0,3015	1,72	1,0308
0,4020	1,74	1,0365
0,5025	1,73	1,0520

Данные таблицы позволяют вычислить правую часть уравнения (32). Величины  $D_s'$ ,  $D_c'$  найдены автором опытным путем.

Таким образом, для каждого значения  $C_x$  (начальная концентрация  $Py$ ) может быть вычислено  $F_0(X)$  (33). Графически изменения  $F_0(X)$  в зависимости от  $C_x$  показаны на рис. 39.

Преобразовав  $F_0(X)$ , как было указано выше, можно получить выражение  $F_1(X)$  (34). Связь  $F_1(X)$  с  $C_x$  показана также на рис. 39, причем из выражения (34) видно, что отрезок ординаты при  $C_x = 0$  оказывается равным  $\beta_1$ . Подвергая  $F_1(X)$  аналогичным преобразованиям, получаем  $F_2(X)$ ,  $F_3(X)$  и  $F_4(X)$ . Их графики даны на том же рисунке.

В результате анализа графических данных автор установил такие значения констант для процессов:



**Пример. Определение ступенчатых констант нестойкости в системе  $\text{Cu}^+ - \text{SO}_3^{2-}$  [27].**

Для изучения этой системы авторы использовали метод Яцимирского (см. стр. 148). Все рабочие растворы содержали  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Cu}^+$ , изменяющиеся в пределах от 0,05 до 0,5 моль/л концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до постоянной ионной силы.

Концентрация  $\text{SO}_3^{2-}$  определялась в исследуемых растворах

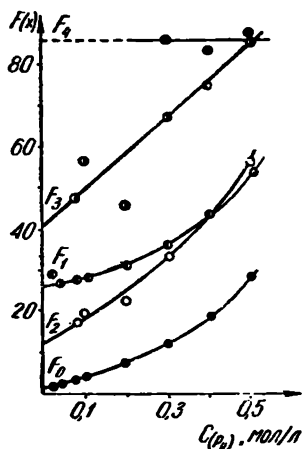


Рис. 39. Зависимость  $F(X)$  от  $C(\text{Py})$ .

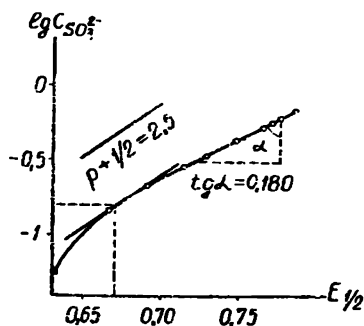


Рис. 40. Зависимость потенциала полувольты  $\text{Cu}^+$  от концентрации сульфит-иона.

иодометрически, после полярографирования потенциалы полувольты — графически, как и в предыдущем примере.

Полученные результаты сведены в табл. 24 и показаны на рис. 40. Как видно из рисунка, криволинейный вначале характер зависимости  $E_{1/2}$  от  $\lg C_{\text{SO}_3^{2-}}$  при больших концентрациях  $\text{SO}_3^{2-}$

переходит в прямолинейный с угловым коэффициентом 0,180. Этот коэффициент определяет число координированных групп, равное трем, т. е. в концентрированных растворах сульфита натрия существует преимущественно комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$ . Константа нестойкости этого комплекса рассчитывалась по уравнению

$$\lg K = \frac{E_{1/2} - E_{1/2}^0}{0,058} + p \lg C_{\text{SO}_3^{2-}},$$

где  $E_{1/2}$  — потенциал полувольты  $\text{Cu}^+$  в растворе, содержащем сульфит-ион;

$E_{1/2}^0$  — потенциал полувольты  $\text{Cu}^+$  в растворе без лиганда, по данным авторов, равен  $-0,280$  в;

$p$  — координационное число, равное в данном случае трем.

Для расчета брались точки, лежащие на прямолинейном участке кривой. Найденное по этому уравнению значение  $K_3$  оказалось равным  $K_3 = 4,5 \cdot 10^{-10}$ .

Если провести касательную к кривой на рис. 40 с угловым коэффициентом, равным  $0,059 \cdot 2,5 = 0,148$ , то точка касания будет соответствовать моменту равенства концентрации соседних комплексов  $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$  и  $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ .

Следовательно, в этот момент последовательная константа нестойкости  $k_3$  будет равна равновесной концентрации адденда, так как для процесса  $\text{Cu}(\text{SO}_3)_3^{5-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{SO}_3^{2-}$  и  $k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{3-}][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{Cu}(\text{SO}_3)_3^{5-}]}$ , т. е.  $k_3 = [\text{SO}_3^{2-}]$ .

Т а б л и ц а 24  
Значения  $E_{1/2}$  для различных концентраций лиганда

Концентрация $\text{SO}_3^{2-}$ , моль/л	$E_{1/2}$ , в
0,057	—0,631
0,153	—0,666
0,184	—0,681
0,222	—0,692
0,269	—0,701
0,282	—0,715
0,310	—0,722
0,445	—0,751
0,547	—0,767

Как видно из рисунка,  $k_3$  равняется  $1,6 \cdot 10^{-1}$ , поэтому общая константа нестойкости комплексного иона

$$K_2 = \frac{K_3}{k_3} = 3,1 \cdot 10^{-9}.$$

Проведя касательную с угловым коэффициентом  $0,059 \cdot 1,5 = 0,089$ , можно было бы определить последовательную константу нестойкости  $k_2$  и общую константу нестойкости  $K_1 = k_1$  для комплексного иона  $[\text{CuSO}_3]^-$ , однако авторы этого не делают из-за недостатка экспериментальных точек в этом интервале концентраций.

**Задача.** Установить ступенчатые константы образования для системы  $\text{Cd}^{2+}$  — моноэтаноламин методами Дефорда и Юма, а также Яцимирского.

По результатам П. К. Мигалы и А. Н. Пушняка, в данной системе методом Дефорда и Юма можно установить три комплекса с  $p = 1, 2, 3$ , а методом Яцимирского — пять комплексов с  $p = 1, 2, 3, 4, 5$ .

Моноэтаноламин следует очистить перегонкой в вакууме при давлении 10 мм рт. ст. и для работы взять фракцию с  $n_{20}^d = 1,4539$ . Содержание этаноламина в этой фракции нужно проверить титрованием с 0,1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Исходный раствор очищенного перекристаллизацией нитрата кадмия взять  $10^{-2}$  моль/л. Концентрацию  $\text{Cd}^{2+}$  в рабочих растворах поддерживать  $10^{-4}$  моль/л. Концентрацию моноэтаноламина изменять в пределах 0,01—5,0 моль/л, а именно: от 0,01 до 0,1 через каждую сотую, а дальше 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,5; 3,5; 5,0 моль/л. Полярографирование вести на фоне 0,1 М раствора  $\text{KNO}_3$ .

В каждой смеси определить  $E_{1/2}\text{Cd}^{2+}$ , предварительно установив  $E_{1/2}^0$  для того же раствора  $\text{Cd}^{2+}$ , не содержащего этаноламина. Значения потенциалов полуволи найти графически, анализируя связь  $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$  (см. стр. 151).

Дальше поступают так, как в примерах, описанных выше, т. е. для метода Дефорда и Юма строят три графика  $F_0(X)$ ,  $F_1(X)$  и  $F_2(X)$  против  $C_X$ , которые позволяют определить  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  (константы образования).

Для метода Яцимирского на основании опытных данных строят график в координатах  $E_{1/2} - \lg C_X$  и проводят касательные с угловыми коэффициентами 0,0148; 0,0443; 0,0740, которые получаются умножением  $\frac{0.058}{2}$  на 0,5; 1,5; 2,5 соответственно.

Ординаты точек касания дадут значение логарифмов последовательных констант нестойкости  $k_1$ ,  $k_2$  и т. д. Общие константы получаются из последовательных следующим образом:

$$\begin{aligned} K_1 &= k_1, \\ K_2 &= k_1 k_2, \\ K_3 &= k_1 k_2 k_3. \end{aligned}$$

Константы нестойкости, установленные упомянутыми авторами с помощью обоих методов, имели такие значения:

$$\begin{aligned} K_1 &= 1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}; \\ K_2 &= 4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}; \\ K_3 &= 3 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$


---

## ГЛАВА III

### МЕТОД РАСТВОРИМОСТИ

#### СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Увеличение растворимости малорастворимых веществ в присутствии других солей в большинстве случаев обусловлено образованием в растворе комплексных соединений. Об этом свидетельствует большое количество примеров из лабораторных работ и промышленной практики. Речь идет о тиосульфатных и цианистых комплексах серебра, галогенидных комплексах тяжелых металлов и др.<sup>1</sup>.

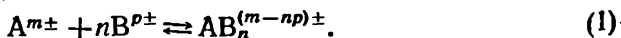
Использование метода растворимости для определения состава и констант нестойкости известно давно [29—31]. Здесь устанавливается функциональная зависимость между концентрацией лиганда и растворимостью исследуемой соли.

Различные способы интерпретации этой функциональной зависимости положены в основу ряда методов определения состава и констант нестойкости координационных соединений [32—38]. Нами приводятся упрощенные методы расчета. При этом рекомендуется поступать так. Вначале, если нет никаких сведений о составе системы, делают простейшее предположение о наличии в ней единственного комплекса, поскольку расчеты в этом случае наиболее просты. Если же экспериментальные данные не согласуются с таким предположением, переходят к более сложным допущениям о составе системы.

---

<sup>1</sup> Иногда такое возрастание растворимости может быть обусловлено и другими причинами, в частности явлениями гидролиза, возрастанием ионной силы раствора и уменьшением коэффициентов активности ионов малорастворимой соли. Так, К. Б. Яцимирским и А. А. Шутовым [28] показано, что растворимость  $PbJ_2$  увеличивается в растворах  $Ca(NO_3)_2$  и  $Mg(NO_3)_2$ , хотя катионы кальция и магния мало склонны к образованию комплексных ионов и, с другой стороны, нитратокомплексы свинца либо не существуют, либо весьма непрочны. Поэтому, исследуя комплексные соединения методом растворимости, обычно сохраняют постоянными ионную силу и pH раствора.

Рассмотрим ограничено логарифмический метод, предложенный Л. П. Адамовичем [39]. Сущность его состоит в том, что переход в раствор малорастворимого вещества  $A_qX_m$  при воздействии на него растворителя  $I_pV_t$  объясняется образованием комплексного соединения



Если растворимость

$$A_qX_m - a \text{ моль/л,}$$

а концентрация

$$I_pV_t - b \text{ моль/л,}$$

то при условии полной диссоциации  $I_pV_t$  и отсутствии гидролиза равновесные концентрации веществ, принимающих участие в реакции (1), выразятся так:

$$[AB_n^{(m-np)\pm}] = qa.$$

$$[V^{p\mp}] = tb - nqa,$$

$$[A^{m\pm}] = \frac{\Pi^{1/q}}{(na)^{m/q}},$$

где  $\Pi$  — произведение растворимости соединения  $A_qX_m$ .

Применяя закон действия масс к реакции (1), получаем

$$\frac{\Pi^{1/q} (tb - nqa)^n}{qm^{m/q} a^{m/q} a} = K. \quad (2)$$

Равенство (2) должно быть справедливым для каждой пары значений  $a$  и  $b$ . Поэтому можно записать

$$\frac{(tb_1 - nqa_1)^n}{a_1^{\frac{m}{q} + 1}} = \frac{(tb_2 - nqa_2)^n}{a_2^{\frac{m}{q} + 1}}.$$

После логарифмирования и ряда преобразований имеем

$$n = \left( \frac{m}{q} + 1 \right) \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{tb_1 - nqa_1}{tb_2 - nqa_2}}. \quad (3)$$

Если для растворения применяется соль, содержащая тот же ион, который входил в состав начальной соли, то  $n$  определяется из выражения

$$n = \frac{m}{q} + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{tb_1 - (m - nq) a_1}{tb_2 - (m - nq) a_2}}. \quad (3')$$

Для упрощения расчетов по уравнениям (3) и (3') можно сделать предположения:  $tb_i \gg nqa_i$  или  $tb_i \gg (m - nq)a_i$ . Тогда уравнения (3) и (3') превратятся соответственно в

$$n = \left( \frac{m}{q} + 1 \right) \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{b_1}{b_2}}, \quad (4)$$

и

$$n = \frac{m}{q} + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{b_1}{b_2}}, \quad (4')$$

по которым легко из опытных данных рассчитать величины  $n$ . Если последние оправдывают принятые неравенства, расчет по упрощенным формулам допустим.

Имея таблицу опытных данных, например, из 7 парных значений  $a$  и  $b$ , комбинируя их различными способами, можно получить расчетным путем  $C_7^2 = \frac{7 \cdot 6}{2!} = 21$  значение  $n$ .

Если эти величины  $n$  сохраняют постоянство и усредненное их значение близко к целочисленному, последнее принимают за координационное число единственного образовавшегося в системе комплекса. Зная  $n$  из выражения (2), можно вычислить константу нестойкости этого комплекса для каждой пары опытных данных. Стабильность найденной константы — дополнительное доказательство правильности как найденного значения  $n$ , так и изображения изучаемого процесса уравнением (1).

Если величина  $n$  не сохраняет стабильности или ее среднее значение существенно отличается от целочисленного, это следует считать признаком того, что процессы, происходящие в системе, более сложны, чем предполагалось (многоядерные комплексные соединения, ступенчатое комплексообразование, гидролитические процессы и т.д.). Тогда к тем же табличным данным следует попытаться применить метод, используемый для исследования системы со ступенчатым комплексообразованием.

#### СЛУЧАЙ СТУПЕНЧАТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Для удовлетворительного описания свойств системы в случае, если предположение о существовании единственного комплекса не оправдывается, К. Б. Яцимирский предлагает [40] допустить наличие ступенчатого комплексообразования.

Малорастворимая соль  $M_qX_p$  диссоциирует в водном растворе:



(обозначения валентности опущены). При избытке одного из ионов концентрация второго может быть вычислена из произведения растворимости  $\Pi$ :

$$C_M = \frac{(\Pi)^{1/q}}{C_X^{p/q}}. \quad (6)$$



Растворимость ( $S$ ) соли  $M_qX_p$  в присутствии адденда  $A$  оказывается равной

$$S = 1/q (C_M + C_{MA_n} + C_{MA_{n+1}} + \dots), \quad (7)$$

где  $C_{MA_n}$ ,  $C_{MA_{n+1}}$  ... — равновесные концентрации комплексов  $MA_n$ ,  $MA_{n+1}$ .

Концентрация каждого из этих комплексных ионов может быть вычислена из соотношения

$$\frac{C_M C_A^n}{C_{MA_n}} = K_n,$$

откуда

$$C_{MA_n} = \frac{1}{K_n} C_M C_A^n. \quad (8)$$

Подставив (8), (6) в (7) и преобразовав, найдем

$$S = \frac{(\Pi)^{1/q}}{q C_X^{p/q}} \cdot \left( 1 + \frac{C_A^n}{K_n} + \frac{C_A^{n+1}}{K_{n+1}} + \frac{C_A^{n+2}}{K_{n+2}} + \dots \right). \quad (9)$$

При этом могут быть два случая:

а) образующиеся ступенчатые комплексы содержат тот же анион  $X$ , который входил в состав начальной соли  $M_qX_p$ , т. е.  $C_X = C_A$ ;

б) аддендом изучаемых комплексов является посторонний анион. В этом случае, как видно из (5),  $C_X = pS$ . Обозначив  $p/q$  через  $r$ , а  $\frac{q}{p+q}$  через  $t$  и произведя соответствующие преобразования (9), получим для случая а)

$$S = \frac{(\Pi)^{1/q}}{q} \cdot \left( C_X^{-r} + \frac{C_X^{n-r}}{K_n} + \frac{C_X^{n+1-r}}{K_{n+1}} + \frac{C_X^{n+2-r}}{K_{n+2}} + \dots \right), \quad (10a)$$

для случая б)

$$S = \frac{(\Pi)^{1/q}}{q^t p^{t p/q}} \cdot \left( 1 + \frac{C_A^n}{K_n} + \frac{C_A^{n+1}}{K_{n+1}} + \frac{C_A^{n+2}}{K_{n+2}} + \dots \right)^t. \quad (10b)$$

В уравнениях (10a), (10b) неизвестным является прежде всего индекс  $n$ , выбор которого является в известной мере произвольным; постулируются также количество комплексов и непрерывность их ряда. Неизвестными являются и константы нестойкости  $K_n$ ,  $K_{n+1}$  и т. д. Прочие величины известны.

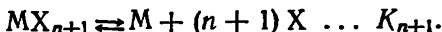
Наиболее простой случай — допущение существования в системе только двух последовательных ступенчатых комплексов с координационным числом  $n$  и  $n+1$ . Остальные комплексы ступенчатого ряда считаются отсутствующими либо существующими в ничтожно малых концентрациях.

Уравнения (10а), (10б) при некоторых упрощениях принимают вид

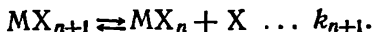
$$S = \frac{(\Pi)^{1/q}}{q} \left( \frac{C_X^{n-r}}{K_n} + \frac{C_X^{n+1-r}}{K_{n+1}} \right), \quad (11a)$$

$$S = \frac{(\Pi)^{t/q}}{q^t p^{t p/q}} \left( \frac{C_A^n}{K_n} + \frac{C_A^{n+1}}{K_{n+1}} \right). \quad (11б)$$

Для изображенных нами двух комплексов полная диссоциация изображается уравнениями



Ступенчатый переход от одного комплекса к другому выглядит так:



Легко понять, что связь констант полной диссоциации с константой ступенчатого перехода определяется выражением

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = k_{n+1}. \quad (12)$$

Используя (12), можно еще упростить выражения (11а), (11б):

$$S = \frac{(\Pi)^{1/q} C_X^{n-r}}{q K_n} \left( 1 + \frac{C_X}{k_{n+1}} \right), \quad (13a)$$

$$S^{1/t} = \frac{(\Pi)^{1/q} C_A^n}{q K_n p^{p/q}} \left( 1 + \frac{C_A}{k_{n+1}} \right), \quad (13б)$$

которые могут быть записаны еще в виде

$$S = A_1 C_X^{n-r} + B_1 C_X^{n+1-r}, \quad (14a)$$

$$S^{1/t} = A_2 C_A^n + B_2 C_A^{n+1}. \quad (14б)$$

Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  в уравнениях (14а), (14б) находятся из ряда экспериментальных данных, связывающих  $S$  и  $C_X$  ( $C_A$ ) по методу наименьших квадратов; а из значений этих коэффициентов определяются величины  $K_n$  и  $k_{n+1}$ , входящие в них в качестве сомножителей.

К. Б. Яцимирский [40] предлагает также и графический вариант вычисления искомых констант нестойкости.

При логарифмировании уравнений (13а), (13б) получаем

$$\lg S = N_1 + (n-r) \lg C_X + \lg \left( 1 + \frac{C_X}{k_{n+1}} \right), \quad (15a)$$

$$\lg S = N_2 + nt \lg C_A + t \lg \left( 1 + \frac{C_A}{k_{n+1}} \right). \quad (15б)$$

Графики функции  $\lg S - \lg C_X (\lg C_A)$  дают кривую, обращенную выпуклостью к оси  $\lg C_X (\lg C_A)$ .

Дифференцируя уравнения (15а) и (15б), имеем

$$\frac{\partial \lg S}{\partial \lg C_X} = n - r + \frac{C_X}{C_X + k_{n+1}}, \quad (16a)$$

$$\frac{\partial \lg S}{\partial \lg C_A} = t \left( n + \frac{C_A}{k_{n+1} + C_A} \right). \quad (16b)$$

В точках кривой, где соблюдаются условия  $C_X = k_{n+1}$  или  $C_A = k_{n+1}$ , уравнения (16а) и (16б) превращаются в следующие:

$$\frac{\partial \lg S}{\partial \lg C_X} = n - r + 1/2, \quad (17a)$$

$$\frac{\partial \lg S}{\partial \lg C_A} = t (n + 1/2). \quad (17b)$$

Проводя касательные с тангенсом угла наклона  $n - r + 1/2$  или  $t (n + 1/2)$ , отвечающие условиям (17а) и (17б), определяют значения константы  $k_{n+1}$ , которая в точках касания равна  $C_X$  или  $C_A$ .

Полученную величину  $k_{n+1}$  подставляют в (13а) и (13б) и вычисляют общую константу нестойкости  $K_n$ .

### ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ

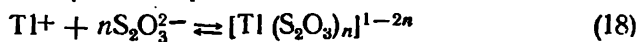
**Пример.** *Определение состава и константы нестойкости тиосульфатного комплекса таллия (I) методом растворимости [41].*

Следует исходить из предположения о наличии в системе единственного комплекса.

В 10 колбочек Эрленмейера наливается произвольное количество раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Затем в каждую колбочку вносится тиосульфат таллия в таком количестве, чтобы раствор был насыщенным. Колбочки плотно закрываются, вставляются в термостат ( $t = 25^\circ$ ) и содержимое перебалтывается в течение 5—6 часов. За это время в системе наступает равновесие. Растворимость тиосульфата таллия можно установить двояко: а) по степени изменения концентрации иона  $S_2O_3^{2-}$  в растворе и б) по концентрации таллия в растворах различных концентраций тиосульфата натрия.

Состав и прочность комплекса определяются по методу Л. П. Адамовича (см. выше).

Представим, что процесс протекает по схеме



и растворение соли таллия идет только в результате комплексообразования. При этом принимаем следующие обозначения:

$$[Tl(S_2O_3)_n^{1-2n}] = 2a, [S_2O_3^{2-}] = b + a(1 - 2n),$$

$$[Tl^{+}] = \sqrt{\frac{\Pi}{b + a(1 - 2n)}},$$

где  $\Pi$  — произведение растворимости тиосульфата таллия;  
 $a$  — растворимость тиосульфата таллия в растворе тиосульфата натрия, *моль/л*;  
 $b$  — начальная концентрация тиосульфата натрия, *моль/л*;  
 $n$  — число координированных групп.

Применив закон действия масс, получим

$$K = \frac{[Tl^{+}][S_2O_3^{2-}]^n}{[Tl(S_2O_3)_n^{1-2n}]} = \frac{\sqrt{\Pi}[b + a(1 - 2n)]^n}{\sqrt{b + a(1 - 2n)} \cdot 2a}, \quad (19)$$

$$K = \frac{\sqrt{\Pi}[b + a(1 - 2n)]^{n-1/2}}{2a}.$$

Так как равенство (19) справедливо для любой пары значений  $a$  и  $b$ , то

$$\frac{\sqrt{\Pi}[b_1 + a_1(1 - 2n)]^{n-1/2}}{2a_1} = \frac{\sqrt{\Pi}[b_2 + a_2(1 - 2n)]^{n-1/2}}{2a_2}.$$

Дальше, решив уравнение (19) относительно  $n$ , находящегося в показателе степени, получим

$$n = \frac{1}{2} + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{b_1 + a_1(1 - 2n)}{b_2 + a_2(1 - 2n)}}. \quad (20)$$

Для таких случаев, когда  $b_i > (1 - 2n)a_i$ , величиной  $(1 - 2n)a$  по сравнению с  $b_i$  можно пренебречь. Тогда уравнение (20) примет вид

$$n = \frac{1}{2} + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{b_1}{b_2}}. \quad (21)$$

В данном случае можно воспользоваться уравнением (21).

Приводим величины  $n$ , вычисленные для некоторых пар значений  $a$  и  $b$  по формуле (21)

$n_{1,2} = 1,01;$	$n_{2,7} = 1,08;$	$n_{4,7} = 1,16;$
$n_{1,4} = 1,02;$	$n_{2,10} = 1,05;$	$n_{6,10} = 1,17;$
$n_{1,6} = 1,02;$	$n_{3,5} = 0,90;$	$n_{7,10} = 0,98;$
$n_{1,7} = 1,09;$	$n_{3,7} = 1,05;$	$n_{9,10} = 0,85.$
$n_{1,10} = 1,06;$	$n_{4,6} = 1,04;$	

Значение  $n$  близко к единице. Подставив значение  $n = 1$  в формулу (19), получим

$$K_n = \frac{1}{2a} \sqrt{\Pi(b-a)}, \text{ где } \Pi_{\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7} = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Данные опытов и рассчитанные величины константы нестойкости приведены в табл. 25.

**Задача.** Определить состав и константу нестойкости комплексов кальция и магния с комплексом  $\text{III}^1$  по методу растворимости.

Предположить существование в системе единственного комплекса.

Для работы взять комплексон III (трилон Б) квалификации х. ч., карбонаты кальция и магния квалификации х. ч., не содержащие основных солей. Основной раствор трилона Б приготовить концентрации 0,4 моль/л по навеске соли. Из него разбавлением приготовить растворы 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08 моль/л.

В каждый из таких растворов добавить необходимое количество нитрата натрия для создания во всех опытах одной

Таблица 25

Метод растворимости. Опытные данные определения константы нестойкости тиосульфатного комплекса таллия-

Концентрация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , г-ион/л	Растворимость $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , моль	Общее (суммарное) количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , г-ион/л	$K_n \cdot 10^{-2}$	Среднее значение $K_{[\text{Ti}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-}$
0,0239	0,0031	0,0270	1,04	—
0,0453	0,0046	0,0499	0,98	—
0,0613	0,0057	0,0670	0,93	—
0,0990	0,0065	0,1055	1,05	—
0,1929	0,0091	0,2020	1,05	$0,96 \cdot 10^{-2}$
0,2234	0,0101	0,2335	1,02	
0,2829	0,0133	0,2962	0,87	
0,3619	0,0153	0,3772	0,86	
0,4250	0,0162	0,4412	0,88	
0,4858	0,0170	0,5038	0,90	—

и той же ионной силы, равной единице. После этого ввести в них  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{MgCO}_3$ ) и встряхивать при  $25^\circ$  в течение 4 часов (во всех случаях должна остаться донная фаза).

Убедиться, что во всех пробах pH практически постоянно. Растворимость  $S$  принять равной содержанию кальция или магния в каждом растворе. Кальций можно определять обычным

<sup>1</sup> Так часто называют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

оксалатным методом, а магний — ортооксихинолиновым методом (Р. Берг. Применение о-оксихинолина в аналитической химии. ОНТИ, 1937).

За равновесную концентрацию трилона Б принять его начальную концентрацию. При расчете использовать  $P_{CaSO_4} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ ,  $P_{MgCO_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ .

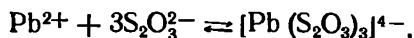
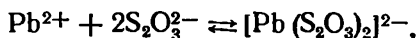
По данным Шварценбаха, состав трилоновых комплексов Са и Mg один и тот же — 1 : 1, а константы нестойкости равны соответственно  $2,58 \cdot 10^{-11}$  и  $2,04 \cdot 10^{-9}$ .

**Пример. Определение констант нестойкости тиосульфатных комплексов свинца методом растворимости [42].**

Попытки объяснить данные о растворимости тиосульфата свинца в тиосульфате натрия существованием единственного комплекса успеха не имели.

Для такого случая можно воспользоваться уравнением (11а) на стр. 162.

Предполагаем наличие процессов



которым отвечают по закону действия масс следующие выражения:

$$k_1 = \frac{[Pb^{2+}][S_2O_3^{2-}]^2}{[Pb(S_2O_3)_2^{2-}]}, \quad k_2 = \frac{[Pb^{2+}][S_2O_3^{2-}]^3}{[Pb(S_2O_3)_3^{4-}]}.$$

Так как формула малорастворимой соли  $PbS_2O_3$ , то  $q = 1$ ,  $p = 1$ ,  $r = p/q = 1$  и выражение (11а) для нашего случая получит вид

$$S = \frac{\Pi}{k_1} [S_2O_3^{2-}] + \frac{\Pi}{k_2} [S_2O_3^{2-}]^2. \quad (22)$$

Было изготовлено 9 растворов тиосульфата натрия разной концентрации, значение которой устанавливалось иодометрическим способом. В каждый раствор вносили избыточное количество тиосульфата свинца и после установления равновесия снова определяли аналитическую концентрацию  $S_2O_3^{2-}$ . Прирост количества тиосульфат-иона принимался за растворимость ( $S$ ) тиосульфата свинца. Ввиду трудностей прямого определения истинной равновесной концентрации  $S_2O_3^{2-}$  в первом приближении принималось, что оба предполагаемых комплекса получаются в одинаковых количествах. Тогда условная  $[S_2O_3^{2-}]$  равняется начальной концентрации  $S_2O_3^{2-}$  минус 1,5 (растворимость  $PbS_2O_3$ ).

Все эти данные приведены в табл. 26.

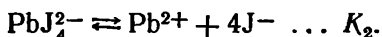
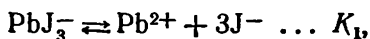
Метод растворимости. Опытные данные определения констант нестойкости тиосульфатных комплексов свинца

Начальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ моль/л	Конечная концентрация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ моль/л	Растворимость $\text{PbS}_2\text{O}_3$ моль/л	Условная $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ моль/л
0,025	0,027	0,002	0,022
0,046	0,050	0,004	0,040
0,069	0,075	0,006	0,060
0,101	0,110	0,009	0,087
0,107	0,118	0,011	0,090
0,137	0,155	0,018	0,110
0,172	0,195	0,023	0,137
0,193	0,219	0,026	0,154
0,241	0,278	0,037	0,185

Подставив данные третьей и четвертой колонок в уравнение (22) и обработав полученные выражения по методу наименьших квадратов, можно найти значения  $\frac{\Pi}{k_1} = 0,054$  и  $\frac{\Pi}{k_2} = 0,892$ . Значение  $\Pi$  для  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  равно  $3,99 \cdot 10^{-7}$ , откуда

$$k_1 = 7,4 \cdot 10^{-6}, k_2 = 4,45 \cdot 10^{-7}.$$

**Задача.** Определить константы нестойкости иодидных комплексов свинца методом растворимости, приняв следующие процессы их диссоциации:



Для работы приготовить растворы иодида калия с концентрациями, меняющимися в интервале 0,01—0,35 моль/л (10 образцов). В каждый раствор внести избыточное количество иодида свинца и взбалтывать до наступления равновесия при постоянной температуре (20°C).

После наступления равновесия из каждого раствора отобрать пробу и установить аналитическое содержание свинца ( $S$ ). Из этих данных определить равновесную (условную) концентрацию иодид-иона в каждом растворе (см. предыдущий пример).

Значения  $K_1$ ,  $K_2$  вычислить на основании уравнения (11а), используя метод наименьших квадратов. При расчете принять  $\text{P}_{\text{PbJ}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$ .

По данным Я. И. Турьяна, константы нестойкости имеют такие значения:

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-5}.$$

## ГЛАВА IV

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

#### СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Спектрофотометрический метод впервые был применен в 1909 г. русским исследователем И. И. Остромысленским [55]. Автор дал ему элементарное математическое обоснование. Несколько позже аналогичные задачи решались И. Руффом [56] и другими исследователями. Спектрофотометрический метод подробно изучался также Жобом [57], который предложил методику постановки опытов, применяемую до настоящего времени. В связи с этим его часто называют методом Остромысленского — Жоба.

Спектрофотометрический метод в различных вариантах является одним из наиболее распространенных и теоретически обоснованных методов. Систематическое изложение его основ приведено в известной монографии А. К. Бабко [7], а также в ряде обзорных статей [58, 59, 83]. Важнейшие исследования в области теоретического обоснования метода были выполнены Н. П. Комарем [60, 81, 82].

Спектрофотометрический метод — один из вариантов физико-химического анализа [61]. Теоретической основой метода, как и других вариантов физико-химического анализа, является учение о метрике химической равновесной диаграммы, развитое Н. И. Степановым [62].

В основе спектрофотометрического метода лежит исследование диаграмм состав — свойство различных типов. В качестве свойства используется оптическая плотность раствора  $D$ , связанная с концентрацией  $C$  поглощающих свет частиц зависимостью

$$D_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} C l, \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\lambda}$  — коэффициент молярного поглощения;

$l$  — толщина слоя раствора, см.

Концентрация выражается в молях на литр. Формула (1) является математическим выражением закона Бера.

Величины  $D_{\lambda}$  измеряются с помощью специальных приборов — спектрофотометров. Для этой цели используются, например, универсальный монохроматор УМ-2, спектрофотометры СФ-4, СФ-5



и др. В ряде случаев приближенные значения  $D$  могут быть получены с помощью колориметров (или фотоколориметров), снабженных светофильтрами, пропускающими достаточно узкие участки спектра. Для этой цели могут быть использованы фотометр ФМ, колориметр Кол-1, фотоколориметры типа ФЭК-Н-56 [63, 64].

Оптическая плотность  $D$  является величиной аддитивной. Если в растворе находится несколько видов частиц, поглощающих свет, с концентрациями  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ , то измеряемая (суммарная) оптическая плотность раствора

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \dots + \epsilon_n C_n) l. \quad (2)$$

В связи с этим одной из важнейших задач является нахождение той части оптической плотности (например,  $D_i$ ), которая определяется поглощением света образующимся в растворе комплексным соединением  $MA_n$ :

$$D_i = \epsilon_{MA_n} [MA_n] l. \quad (3)$$

Зная величины  $D_i$ ,  $[MA_n]$  и  $l$ , можно найти истинные значения коэффициентов молярного поглощения комплекса  $\epsilon_{MA_n}$ . Если известны  $D_i$  и  $\epsilon_{MA_n}$ , рассчитывают равновесные концентрации комплекса  $[MA_n]$ , а затем и его константу образования.

#### СЛУЧАЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО КОМПЛЕКСА

На первом этапе исследования необходимо убедиться в том, что в результате реакции комплексообразования образуется только одно комплексное соединение. Для этого изучают спектры поглощения растворов, содержащих ионы металла и реактив-комплексообразователь в различных соотношениях. Обычно готовят серию растворов, в которых  $C_M = \text{const}$ , а  $C_A$  непрерывно возрастает. Если кривые поглощения этих растворов остаются подобными, это свидетельствует об образовании в растворах преимущественно одного комплекса. Затем исследуют кривые поглощения растворов (с заданным и постоянным соотношением  $C_M : C_A$ ) при различных рН среды. Эти кривые также должны быть подобны, если образуется только одно комплексное соединение  $MA_n$ <sup>1</sup>.

Пусть реакция образования этого соединения описывается уравнением



где  $M$  — центральный ион;

$A$  — адденд (ион или молекула).

По закону действия масс можно написать

$$K = \frac{[MA_n]}{[M] [A]^n}. \quad (5)$$

<sup>1</sup> От таких предварительных опытов можно ожидать однозначного ответа в случае, когда в системе поглощает свет только продукт реакции.

На втором этапе исследования необходимо определить стехиометрический коэффициент  $n$  в уравнении реакции (4). Для этой цели обычно используют метод Остромысленского — Жоба: строят диаграмму состав —  $D_\lambda$  на основании измерений оптических плотностей серии растворов, в пределах которой суммарная концентрация веществ  $M$  и  $A$  остается постоянной:

$$C_M + C_A = \text{const.} \quad (6)$$

Для этого поступают следующим образом.

1. Приготавливают два эквимольных раствора: а) вещества, содержащего ионы  $M$ , и б) вещества, содержащего частицы  $A$ .

2. Смешивают  $V_A$  мл раствора вещества  $A$  и  $V_M = (V_{\text{общ}} - V_A)$  мл раствора вещества  $M$  так, чтобы во всех случаях

$$V_M + V_A = V_{\text{общ}} = \text{const.} \quad (7)$$

Это равносильно условию (6).

3. Измеряют значения  $D_\lambda$  при длине волны, где свет поглощается преимущественно образующимся комплексом, и строят диаграмму состав —  $D_\lambda$ .

Эта диаграмма представляет собой кривую, обращенную своей вершиной в сторону от оси составов. Максимальное значение  $D_\lambda$  соответствует такому соотношению объемов  $V_A:V_M$  веществ  $A$  и  $M$ , при котором эти вещества вступают во взаимодействие, образуя комплекс  $MA_n$ , т. е.

$$V_A : V_M = n. \quad (8)$$

При построении диаграммы состав —  $D_\lambda$  необходимо учитывать главнейшие ограничения [59, 65].

1. Исследование необходимо вести при постоянном значении рН, что стабилизирует процессы гидролиза металло-иона и протонизации адденда (если таковые имеют место) на одном уровне.

Постоянное значение рН выбирают оптимальным, обеспечивающим максимальный выход комплекса, на основании предварительных опытов или теоретических соображений.

2. В том случае, если ионы металлов по условиям опытов могут быть связаны в другие комплексы  $MX_m$ , во всех растворах серии следует поддерживать постоянный избыток частиц  $X$  [66]. Только при этом условии справедливо соотношение (8).

Методика построения диаграмм состав —  $D_\lambda$  усложняется также при димеризации (или полимеризации) ионов металлов (60), в случае ступенчатого комплексообразования (65) и т. д.

3. Если наряду с образующимся комплексом  $MA_n$  свет поглощают частицы  $M$  и  $A$ , измеряемые оптические плотности в соответствии с (2) являются некоторыми суммарными величинами, отражающими поглощение света всеми веществами.

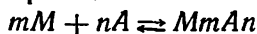
В этих условиях необходимо строить диаграммы состав —  $\Delta D_\lambda$ , где  $\Delta D_\lambda$  — разность оптических плотностей растворов двух

серий. Растворы первой серии готовятся по описанным выше правилам, растворы второй, вспомогательной серии, — аналогичным образом, но содержат только необходимые объемы растворов веществ, поглощающих свет (вещество НА). Объемы растворов веществ, не поглощающих свет (например, ионов М), компенсируются растворителем, чтобы выполнялось условие (7).

Метод Остромысленского — Жоба может быть успешно применен и в случаях образования многоядерного комплекса, однако при этом он дает не сами стехиометрические коэффициенты, а лишь их соотношение. Таким образом, местоположение максимума на кривой состав — свойство будет одним и тем же для всех комплексов вида  $M_p n A_p n$ , где  $p$  — любое целое число, и ответ на вопрос о составе комплекса, получаемый с помощью этого метода, нельзя считать однозначным. Вместе с тем детальное изучение кривой состав — свойство может доставить нужную дополнительную информацию.

Л. П. Адамович [68], исследуя кривую насыщения, установил, что при одноядерных комплексах подъем кривой происходит монотонно и без перегибов. В случае многоядерных комплексов кривая всегда должна иметь перегиб.

Позже Ю. А. Барбанель [84] показал, что если упомянутый перегиб обнаруживается только на одной ветви кривой  $y-x$  ( $y$  — выход комплекса;  $x$  — молярная доля одного из компонентов), а вторая его не имеет, то один из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции



равен единице и определение состава по местоположению максимума выполняется однозначно с помощью выражения  $n:m = x:(1-x)$ . Если же перегибы отмечаются на обеих ветвях (их можно обнаружить визуально или по местоположению максимума на вспомогательной кривой  $y/x-x$ ), то находят точки касания прямых, проведенных из начала координат, с основной кривой. Эти точки касания определяются из местоположения максимумов вспомогательных кривых  $y/x-x$  (для левой точки) и  $y/(1-x)-x$  (для правой). Координаты точек касания — левой ( $x_1, y_1$ ) и правой ( $x_2, y_2$ ) — связаны с искомыми стехиометрическими коэффициентами  $m$  и  $n$  следующим образом:

$$\frac{n \cdot y_2}{m \cdot y_1} = \frac{x_2(m+n-1)-n}{n-1-x_1(m+n-1)}.$$

Решая данное уравнение совместно с основным  $n/m = x/(1-x)$ , можно найти истинные значения  $m$  и  $n$ , а не только их соотношение. Однако указанное уравнение в частном случае  $m=n$ , когда кривая симметрична относительно ординаты при  $x=0,5$ , вследствие чего  $y_1=y_2$  и  $x_1=(1-x_2)$ , приводит, как легко убедиться, к тождеству, т. е. не дает возможности выбрать между составами 2:2, 3:3 и т. д.

Следует отметить, что применение этого интересного приема возможно при не слишком прочных комплексах и требует хорошей воспроизводимости результатов. Пробные расчеты показывают, что для соединений типа  $M_2A_2$  при константе образования  $1 \cdot 10^8$  точки перегиба замечаются отчетливо, а при  $K = 1 \cdot 10^{12}$  их констатация затруднительна и местоположение лишь угадывается. При комплексах еще более прочных заметить точки перегиба практически невозможно, так как кривая приближается к вырожденному состоянию — двум пересекающимся прямым.

Наряду с методом Остромысленского—Жоба часто используются другие приемы определения состава образующихся комплексов. Например, изучают диаграммы состав —  $D_\lambda$  такого типа, когда  $C_M = \text{const}$ , а  $C_A$  непрерывно возрастает [7]. Эти диаграммы имеют вид гиперболы, одна из ветвей которых асимптотически приближается к прямой, параллельной оси составов. Такие кривые часто называют кривыми с насыщением оптической плотности. При достижении «насыщения» оптическая плотность стремится к некоторому предельному значению  $D_\infty$ .

Логарифмируя (5), получаем

$$\lg \frac{[MA_n]}{[M]} = \lg K + n \lg [A]. \quad (9)$$

Уравнение (9) в координатах  $x = \lg [A]$ ,  $y = \lg \frac{[MA_n]}{[M]}$  представляет прямую линию, угловой коэффициент которой равен искомому значению  $n$ . Величина  $y$  может быть заменена выражением

$$y = \lg \frac{[MA_n]}{[M]} = \lg \frac{D_i}{D_\infty - D_i}. \quad (10)$$

Необходимые для построения графика значения  $\lg [A]$  могут быть рассчитаны из выражения  $[A] = C_A - n[MA_n]$ . При образовании малопрочных комплексов  $[A] \sim C_A$ . Методы использования уравнения (9) для определения величин  $n$  описаны в [7].

Цель третьего этапа исследования реакций комплексообразования в растворах — определить коэффициенты молярного поглощения образующегося комплекса. Эти данные нужны для решения двух вопросов: а) получения истинного спектра поглощения комплексного соединения и б) расчета равновесных концентраций комплекса  $MA_n$  в целях последующего определения его константы образования  $K$ .

Величины  $\epsilon_\lambda$  находят различными методами. В простейшем случае можно использовать рассмотренную выше диаграмму с «насыщением оптической плотности». Горизонтальный участок диаграммы соответствует равновесию (4), полностью смещенному вправо. Здесь  $[MA_n] = C_M$ , так как ионы  $M$  связаны в комплекс, и

$$\epsilon = \frac{D_\infty}{C_M l}. \quad (11)$$

Такой метод расчета не может быть применен в случае образования малопрочных комплексов, так как при этом необходимо создавать очень большой избыток вещества А в растворах, что не всегда осуществимо.

Другой метод расчета коэффициентов молярного поглощения основан на исследовании равновесных растворов стехиометрического состава [60], т. е. таких растворов, в которых сохраняется постоянным соотношение

$$C_A = nC_M. \quad (12)$$

Приготовим два таких раствора с концентрациями  $C'_M$ ,  $C'_A = nC'_M$  и  $C''_M$ ,  $C''_A = nC''_M$ . Пусть в первом растворе образуется  $x'$ , а во втором —  $x''$  моль/л комплекса  $MA_n$ . В связи с этим измеренные оптические плотности при одной и той же длине волны будут разными:

$$D' = \epsilon x' l, \quad D'' = \epsilon x'' l, \quad (13a)$$

причем, естественно,

$$\frac{D'}{D''} = \frac{x'}{x''} = p. \quad (13)$$

Равновесные концентрации частиц М и А очевидно равны:

$$\begin{aligned} [M]' &= C'_M - x', \quad [A]' = nC'_M - nx' = n(C'_M - x'), \\ [M]'' &= C''_M - x'', \quad [A]'' = nC''_M - nx'' = n(C''_M - x''). \end{aligned}$$

Тогда для двух растворов можно написать

$$K = \frac{x'}{(C'_M - x')^{n+1} n^n} = \frac{x''}{(C''_M - x'')^{n+1} n^n}. \quad (14)$$

Выразив величины  $x'$ ,  $x''$  по закону Бера через оптические плотности и подставив их в (14), после простых преобразований получаем

$$\frac{(C'_M \epsilon l - D')}{(C''_M \epsilon l - D'')} = \sqrt[n+1]{p} = Q, \quad (15)$$

откуда имеем расчетную формулу

$$\epsilon = \frac{1}{l} \frac{D' - QD''}{C' - QC''}. \quad (16)$$

Обычно готовят несколько растворов стехиометрического состава с различными значениями  $C_M$  и  $C_A = nC_M$  и измеряют их оптические плотности  $D_i$ . Беря попарно значения  $C_i$  и  $D_i$ , можно рассчитать по формуле (16) несколько значений  $\epsilon$  и в результате получить наиболее вероятное среднее значение этой величины.

Для расчета коэффициентов молярного поглощения исполь-

зуют и иной прием обработки экспериментальных данных [67]. С помощью (14) находим

$$K = \frac{x_i}{n^n (C_i - x_i)^{n+1}},$$

отсюда

$$C_i - x_i = \sqrt[n+1]{\frac{1}{n^n K}} \sqrt[n+1]{x}. \quad (17)$$

Умножаем выражение (17) почленно на  $l/D$  и учитываем формулу закона Бера. Получаем уравнение прямой линии

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\bar{\epsilon}} + \sqrt[n+1]{\frac{l^n}{n^n \epsilon K}} \frac{1}{\sqrt[n+1]{D^n}} \quad (18)$$

в координатах  $x = \sqrt[n+1]{D^n}$ ,  $y = 1/\epsilon$ , где  $\bar{\epsilon}$  — средний, или кажущийся, коэффициент молярного поглощения, рассчитываемый простым делением измеренной оптической плотности равновесного раствора на начальную концентрацию  $C_M$ , а  $\epsilon$  — истинный коэффициент молярного поглощения, который можно вычислить по формуле (3), если известна величина  $[MA_n]$ .

Построенная по экспериментальным данным в указанных координатах прямая линия отсекает на оси ординат отрезок, равный обратному значению  $\bar{\epsilon}$ . Метод с использованием «прямой линии» дает наглядное представление о точности проведенных экспериментов и о границах применимости формулы (5) для изучаемой реакции комплексообразования. Найденный с его помощью истинный коэффициент молярного поглощения  $\epsilon$  может быть использован при расчете значений  $[MA_n]$ , а затем и  $K$ .

Для определения значений  $[MA_n]$  и  $K$  находят широкое применение диаграммы с «насыщением оптической плотности», построенные на основании изучения растворов, в которых  $C_M = \text{const}$ , а  $C_A$  переменна. В этом случае для двух точек кривой состав —  $D$  можно написать

$$K = \frac{x'}{(C_M - x')(C_A - nx')^n} = \frac{x''}{(C_M - x'')(C_A - nx'')^n}. \quad (19)$$

Выражения (19) отличаются от формул (14), так как в данном случае  $C_A \neq nC_M$ . Если образующийся комплекс мало прочен, приходится прибавлять довольно большое количество вещества А, чтобы в возможно большей степени связать ионы М в комплекс. В связи с этим  $[A] \sim C_A$  и выражения (19) упро-

щаются, что позволяет получить после простых преобразований формулу для расчета равновесной концентрации комплекса во втором растворе

$$x'' = \frac{C_M [(C'_A)^n - p \cdot C''_A]^n}{p [(C'_A)^n - (C''_A)^n]}, \quad (20)$$

где  $p = x'/x'' = D'/D''$ , т. е. находятся из опыта.

Другой прием, использующий кривую насыщения оптической плотности, предложен Л. П. Адамовичем [68]. Состоит он в том,

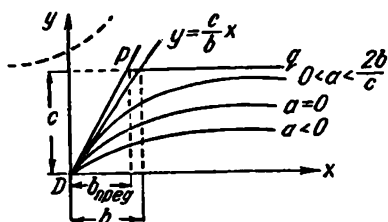


Рис. 41. Кривая насыщения и ее эволюция.

что упомянутая кривая аппроксимируется гиперболой с уравнением

$$ay^2 - 2(b+x)y + 2cx = 0, \quad (21)$$

или же

$$y = \frac{b+x - \sqrt{(b+x)^2 - 2acx}}{a},$$

где  $y$  — значения оптической плотности;

$x$  — переменные значения концентрации одного из компонентов реакции, находимые из опыта;

$a, b, c$  — коэффициенты уравнения, определяемые из опытных данных по методу наименьших квадратов.

Как видно из рис. 41, коэффициент  $c$  численно равен предельному значению оптической плотности, не всегда достижимому экспериментом. Он используется для нахождения  $\epsilon$  продукта реакции. Коэффициент  $b$  при выполнении требований установленного критерия (см. ниже) может быть принят за концентрацию компонента с переменным составом, стехиометрически соответствующую концентрации компонента с постоянным составом. Таким образом, величина  $b$  может быть прямо использована для определения состава комплекса (координационного числа  $n$ ).

Автором показано, что получаемые результаты соответствуют действительности, если выполняется критерий

$$\frac{K}{A^n} \leq 0,02,$$

где  $K$  — константа нестойкости изучаемого комплекса;  
 $n$  — его координационное число;  
 $A$  — концентрация компонента, сохраняющая в серии опытов постоянное значение.

### СЛУЧАЙ СТУПЕНЧАТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Образование в растворах нескольких комплексных соединений значительно усложняет применение спектрофотометрического метода. Описанные выше приемы в рассматриваемом случае могут быть использованы только тогда, когда возможно создать условия, обеспечивающие доминирование одного из комплексов ряда. Это достигается, например, если ступенчатые константы нестойкости различаются не менее чем на 3: порядка. В общем случае метод Остромысленского — Жоба не может применяться для установления состава последовательно образующихся комплексов [65]. Следует, однако, отметить, что при обнаружении в растворах ступенчатого комплексообразования вопрос об определении состава таких комплексов не имеет решающего значения, так как в настоящее время большинство исследователей постулирует принципиальную возможность образования всех комплексов в пределах координационного числа данного иона металла. Важнейшей задачей в этом случае является определение максимального значения координационного числа, а также коэффициентов молярного поглощения комплексов и их констант нестойкости. В литературе описаны многие частные приемы, основанные на последовательном изучении равновесий в растворах, содержащих ограниченное число образующихся комплексов.

Большое внимание исследованию реакций ступенчатого комплексообразования с помощью спектрофотометрического метода уделяется в работах А. К. Бабко, которым были разработаны сравнительно простые приемы определения ступенчатых констант нестойкости, позволившие исследовать большое число различных комплексных соединений. Графоаналитические методы расчета ступенчатых констант нестойкости (на основании результатов спектрофотометрических измерений) разработаны также в ряде работ К. Б. Яцимирского [69, 70] и других исследователей.

Большой известностью пользуется метод «соответственных растворов», предложенный Бьеррумом [71, 58, 59]. Автор разработал методы определения функции образования

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M} \quad (22)$$

с помощью спектрофотометрического метода исследования реакций в растворах. В этом методе сравниваются растворы, содер-



жащие различные концентрации веществ М и А, но имеющие одинаковые значения  $\bar{n}$  (так называемые соответственные растворы). Для таких растворов

$$\bar{n}' = \bar{n}'' = \frac{C'_A - [A]}{C'_M} = \frac{C''_A - [A]}{C''_M}. \quad (23)$$

Величина  $[A]$ , определяющая распределение ионов металла между различными комплексами, одинакова в обоих растворах. В связи с этим средний или кажущийся коэффициент молярного поглощения

$$\bar{\epsilon} = \frac{D}{C_M l} \quad (24)$$

у данных растворов также одинаков. Из (23) следует

$$[A] = \frac{C'_A C''_M - C''_A C'_M}{C''_M - C'_M}, \quad (25)$$

$$\bar{n} = \frac{C''_A - C'_A}{C''_M - C'_M}. \quad (26)$$

Для определения  $[A]$  и  $\bar{n}$  по формулам (25), (26) измеряют оптические плотности двух серий растворов, в каждой из которых  $C_M = \text{const}$ , а  $C_A$  постепенно увеличивается. Серии растворов различаются величинами  $C_M$ ,  $C'_M$  и  $C''_M$ . Рассчитав с помощью формулы (24) значение  $\bar{\epsilon}$ , строят на одном чертеже две кривых зависимости  $\bar{\epsilon} = f(C_A)$  для двух серий опытов. Горизонтальная прямая, проведенная через точки с одинаковым значением  $\bar{\epsilon}$ , связывает соответственные растворы, для которых могут быть определены величины  $C'_A$  и  $C''_A$  при данных  $C'_M$  и  $C''_M$ . Затем по формуле (25) рассчитывают для этих растворов концентрацию  $[A]$  и, наконец, по формуле (26) находят функцию образования  $\bar{n}$ . Расчеты такого рода дают возможность построить «кривые образования», т. е. кривые зависимости  $\bar{n} = f(-\lg [A])$ , которые используются для расчета ступенчатых констант нестойкости  $k_n$ .

Определяя значения  $k_n$ , можно использовать приближенные и точные приемы расчетов, которые, например, применяются при обработке данных, полученных потенциометрическим и другими способами [69, 71а]. Для приближенных расчетов на кривой образования выбирают значения  $[A]$ , которые соответствуют точкам кривой с  $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5$  и т. д. Значения  $[A]$  в этих точках связаны со ступенчатыми константами устойчивости следующим образом [69]:

$$k_n = \left( \frac{1}{[A]} \right)^{\bar{n}} \bar{n} = n - 1/2. \quad (27)$$

Такой простой прием определения констант  $k_n$  дает точные значения в случаях, если константы ступенчатого комплексо-

образования существенно отличаются друг от друга. При малом различии констант следует применять более сложные методы расчета [69].

Трудности использования спектрофотометрического метода исследования сложных ступенчатых равновесий комплексобразования заключается еще и в том, что очень часто участвующие в равновесии комплексы поглощают при одной и той же длине волны и невозможно выделить в спектре поглощения индивидуальные полосы, относящиеся к одной разновидности поглощающих ионов.

Весьма перспективным приемом изучения равновесий в системе с несколькими комплексами является метод дифференциальных спектров. Здесь рассматриваются спектры, снятые по отношению к раствору сравнения, содержащему известное количество одного из светопоглощающих компонентов. Этот метод сравнительно давно использовался в аналитической химии, но, по-видимому, для выяснения особенностей комплексобразования впервые был реализован в работе Ю. А. Барбанеля<sup>1</sup> [85].

Метод состоит в следующем. Если измеряется оптическая плотность в серии растворов с постоянной концентрацией металла  $C_M$  и переменной концентрацией лиганда  $C_L$  и раствор сравнения имеет ту же концентрацию металла и не содержит лиганда, то в случае образования комплексов типа  $ML_n$  получаем для любой длины волны

$$\Delta D = \sum_n (\epsilon_n - \epsilon_M) [ML_n], \quad (28)$$

где  $\Delta D$  — измеряемое значение оптической плотности;

$[ML_n]$  — равновесные концентрации комплексов при переменном значении  $n = 1 \dots N$  (предельное координационное число);

$\epsilon_n$  — соответствующие им коэффициенты молярного поглощения;

$\epsilon_M$  — коэффициент молярного поглощения простого иона  $M$ .

Применяя ЗДМ  $[ML_n]/[M][L]^n = K_n$  и вводя обозначения  $\epsilon_n - \epsilon_M = \Delta\epsilon_n$ , имеем

$$\Delta D = [M] \sum_n \Delta\epsilon_n K_n [L]^n, \quad (29)$$

где  $[L]$  — равновесная концентрация лиганда;

$K_n$  — константа образования  $n$ -го комплекса.

Обозначим далее

$$\gamma = \frac{\Delta D_{\lambda_1}}{\Delta D_{\lambda_2}} = \frac{\sum_n \Delta\epsilon'_n K_n [L]^n}{\sum_n \Delta\epsilon''_n K_n [L]^n}. \quad (30)$$

<sup>1</sup> Ю. А. Барбанель еще в 1964 г. [86] обсуждал вопрос об использовании дифференциальных спектров для изучения процессов комплексобразования.

Отсюда видно, что  $\gamma$  является функцией только  $[L]$ .

Если в исследуемом интервале концентраций лиганда в заметном количестве присутствуют только  $M$  и единственный комплекс  $ML_p$ , то из (30) видно, что  $\gamma = \text{const}$ .

В более общем случае, когда в растворе существуют одновременно  $M$ ,  $ML_{n_1}$  и  $ML_{n_2}$ , уравнение (30) приобретает вид

$$\gamma = \frac{\Delta \epsilon'_{n_1} K_{n_1} + \Delta \epsilon'_{n_2} K_{n_2} [L]^{n_2-n_1}}{\Delta \epsilon''_{n_1} K_{n_1} + \Delta \epsilon''_{n_2} K_{n_2} [L]^{n_2-n_1}}. \quad (31)$$

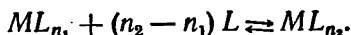
Дифференцируя (31) по аргументу  $[L]^{n_2-n_1}$ , получаем

$$\text{const} \cdot \left[ \frac{d\gamma}{d[L]^{n_2-n_1}} \right]^{-1/2} = \Delta \epsilon''_{n_2} K_{n_2} \cdot [L]^{n_2-n_1} + \Delta \epsilon_{n_1} K_{n_1}. \quad (32)$$

Величину  $\left[ \frac{d\gamma}{d[L]^{n_2-n_1}} \right]$  обозначаем  $f^{(n_2-n_1)}$ . Она может быть определена экспериментально.

Критерием одновременного присутствия в растворе двух и только двух комплексов (кроме простого иона  $M$ ) может служить линейная связь  $f^{(n_2-n_1)}$  и  $[L]^{n_2-n_1}$ .

Испробовав несколько целочисленных значений  $n_2 - n_1 = 1, 2, \dots$ , останавливаемся на том, которое обеспечивает линейную связь упомянутых величин. Значение этой разности соответствует числу лигандов, присоединяемых при переходе от низшего комплекса к высшему:



Если упомянутую линейность не удастся достичь ни при каком значении  $n_2 - n_1$ , следует сделать вывод, что число комплексов в растворе больше двух.

## ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ

**Пример.** Исследование реакции взаимодействия ионов кобальта с 1, 2, 3, 6-нитрозоафтолдисульфонатом натрия (нитрозо-Р-соль) [72].

Предварительные опыты показали, что в данном случае образуется одно окрашенное соединение. Оптические плотности необходимо измерять через 16—18 часов после смешения исходных растворов. Состав образующегося соединения определялся по Остромысленскому—Жобу. В табл. 27 показано, как составлялись растворы, и приведены результаты измерения оптических плотностей.

На рис. 42 представлены полученные диаграммы состав —  $D_\lambda$ , из которых следует, что ионы кобальта и нитрозо-Р-соль взаимодействуют в соотношении 1:3 и комплексу можно приписать

Определение состава комплекса по методу Остромысленского-Жоба при  $\lambda = 530$  мμ,  $l = 210$  см,  $pH = 5,42$ ,  $U_{\text{общ}} = 50$  мл; начальные эквивалентные растворы:  $C_{\text{Co}} = C_{\text{R}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $t = 21^\circ\text{C}$

Объем раствора, мл			Отношение	Измеренные $D_\lambda$ (мμ) при $\lambda$ :		
$\text{Co}^{2+}$	HR	Буфер	Co : R	570	550	530
24,0	6	20	4 : 1	0,28	0,55	0,72
19,5	10,5	20	1,86 : 1	0,62	1,03	1,36
15,0	15,0	20	1 : 1	0,95	1,52	2,00
12,0	18,0	20	1 : 1,5	1,14	1,87	2,49
10,0	20,0	20	1 : 2	1,32	2,12	2,81
7,5	22,5	20	1 : 3	1,48	2,43	3,25
6,0	24,0	20	1 : 4	1,29	2,11	2,82
3,0	27,0	20	1 : 9	0,64	1,07	1,44

формулу  $\text{CoR}_3$ . Реакция комплексообразования выражается уравнением



$$K = \frac{[\text{CoR}_3^{6-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{HR}^{2-}]^3[\text{O}_2]^{1/4}}. \quad (34)$$

Для определения  $\epsilon_{\text{CoR}_3}$  были приготовлены растворы стехиометрического состава, в которых сохранялось соотношение  $C_{\text{R}} = 3C_{\text{Co}}$ . В табл. 28 приведены начальные концентрации растворов, измеренные оптические плотности при  $\lambda = 570$  мμ,  $l = 2,1$  см.

По условиям опытов ( $pH = 4,12$  и  $t = 28^\circ\text{C}$ )  $[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $[\text{O}_2] = 2,44 \cdot 10^{-4}$  (взято из таблиц растворимости кислорода в воде). Тогда для (34) получаем

$$\frac{x}{(C_{\text{Co}} - x)^4} = 5,86 \cdot 10^8 K, \quad (35)$$

где  $x = [\text{CoR}_3^{6-}]$ .

Используя данные табл. 27, по формуле (16) можно было рассчитать значение  $\epsilon_{\text{CoR}_3}$  для  $\lambda = 570$  мμ, которое оказалось равным 5600. С помощью этой величины находились  $x$ , а затем и  $K$ . Результаты расчетов представлены в табл. 28. Среднее значение  $\bar{K} = 1,9 \cdot 10^{-4}$ .

Данные табл. 28 были также использованы для расчета  $\epsilon_{570}$  по уравнению прямой линии (18). В таблице приведены рас-

Данные для расчета  $\epsilon_{570}$  и  $K$ ,  $\text{pH} = 4,12$ ,  $t = 28^\circ\text{C}$ 

Начальные концентрации		$D_{570}$	$1/\epsilon'$	$1/4\sqrt{D^3}$	$x$	$K$
$\text{Co}^{2+}$ , моль/л	HR, моль/л					
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	0,18	$5,83 \cdot 10^{-4}$	3,62	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^4$
$6,67 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,33	$4,23 \cdot 10^{-4}$	2,30	$2,81 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^4$
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,63	$3,33 \cdot 10^{-4}$	1,41	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^4$
$1,33 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0,96	$2,90 \cdot 10^{-4}$	1,03	$8,18 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^4$
$1,67 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	1,27	$2,70 \cdot 10^{-4}$	0,83	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^4$

считанные  $1/\epsilon'$  и  $1/4\sqrt{D^3}$ , а на рис. 43 показан полученный график. Уравнение прямой имеет вид

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{5650} + 1,10 \cdot 10^{-4} \sqrt[4]{D^3}. \quad (36)$$

Из этого уравнения следует:  $\epsilon_{\text{CoR}_2}$  при  $\lambda = 570 \text{ м}\mu$  равен 5650. Рас-

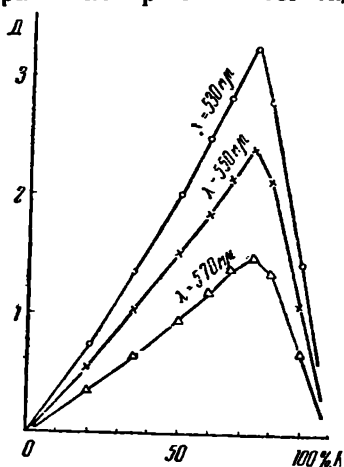


Рис. 42. Диаграмма состав —  $D\gamma$  для системы  $\text{Co}^{2+}$  — нитрозо-Р-соль.

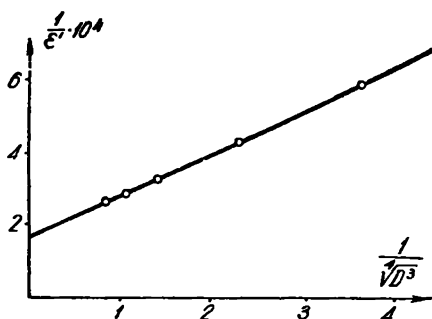


Рис. 43. Графическое определение величины  $\epsilon_{570}$  для  $\text{CoR}_3$ .

считанные значения  $1/\epsilon'$  хорошо ложатся на прямую линию, что свидетельствует о правильности принятого механизма реакции, выражаемого уравнением (28).

**Пример.** Исследование взаимодействия между торием и тороном (бензол-2-арсоновой, 1-азо-1, 2-оксинафталин, 3,6-дисульфокислотой) [73].

Предварительные опыты показали существование единственного комплекса в изученных интервалах концентраций. Исследование проводилось методом, использующим кривую оптиче-

ского насыщения. Работа велась в среде 0,5 н. HCl. Измерения оптической плотности выполнялись на спектродензографе Гольдберга, усовершенствованном В. Н. Толмачевым.

Концентрация торона была постоянной во всех опытах и равнялась  $\frac{2}{3} \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрация  $\text{Th}^{4+}$  менялась в пределах  $(0,2-4,0) \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-4}$ .

Применяя метод наименьших квадратов для расчета коэффициентов в уравнении аппроксимирующей гиперболы (21) (за  $y$  принимались опытные значения  $\Delta D$ , а за  $x$  — величины  $[\text{Th}^{4+}] \times 3 \cdot 10^{-4}$ ), авторы получили значения  $a = 0,78$ ,  $b = 0,94$  и  $c = 1,12$ . Таким образом, уравнение гиперболы оказалось таким:

$$0,78y^2 - 2(0,94 + x) \cdot y + 2 \cdot 1,12 = 0.$$

В табл. 29 показаны результаты, полученные экспериментальным и расчетным путем с использованием найденного уравнения.

Таблица 29

Опытные и расчетные данные оптической плотности в системе  $\text{Th}^{4+}$  торон

$x = [\text{Th}^{4+}] 3 \cdot 10^4$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0
$\Delta D_{\text{эксп}}$	0,19	0,40	0,52	0,61	0,68	0,85	0,98
$y = \Delta D_{\text{расч}}$	0,21	0,39	0,50	0,59	0,68	0,86	0,99
Абсолютное отклонение	$\pm 0,02$	$-0,01$	$-0,02$	$-0,02$	0,00	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Как видно из табл. 29, опытные и расчетные данные для  $\Delta D$  совпадают вполне удовлетворительно, следовательно, аппроксимация допустима, и состав комплекса следующий:

Торон:  $\text{Th}^{4+}$  (концентрация торона  $3 \cdot 10^{-4}$ ):  $b = 2:0,94 \cong 2:1$ .

Тогда и комплексу следует приписать формулу  $\text{Th}(\text{торон})_2$ . Константа нестойкости его, вычисленная по приведенным опытным данным, составляет  $7,1 \cdot 10^{-11}$ . Подставив ее значение, а также значение концентрации торона в выражение для критерия (21a), получим

$$\frac{7,1 \cdot 10^{-11}}{\left(\frac{2}{3} \cdot 10^{-4}\right)^2} = 0,016 < 0,02.$$

Как видно, критерий выполняется и, следовательно, оперирование параметром  $b$  для определения состава правомочно.

**Задача.** Исследование комплексного соединения, образующегося при взаимодействии ионов  $\text{VO}^{3+}$  с перекисью водорода в кислой среде [74].

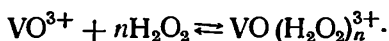
Для выполнения задачи необходимо иметь ванадат аммония, раствор перекиси водорода, раствор соляной кислоты.

1-й этап: снимают кривые поглощения растворов, содержащих ванадат аммония и перекись водорода в равных концентрациях ( $C \sim 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при различных значениях  $pH = 6,0; 5,0; 3,0; 2,5; 1,5; 1,0$ . При  $pH < 2$  появляется полоса поглощения перекисного комплекса ванадия ( $\lambda_{\max} \sim 460$  мμ).

2-й этап: определяют состав этого комплекса по методу Остромысленского — Жоба, измеряя  $D$  при  $\lambda = 480, 500$  и  $520$  мμ. Используя начальные эквимольные растворы ванадата аммония  $C_V$  и перекиси водорода  $C_{H_2O_2}$ , равные  $6,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $pH \cong 1,0$ . Готовят 5 смесей, в которых соотношение  $C_V : C_{H_2O_2} = 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3$ . Толщина кюветы — 1 см. Величину  $D_\lambda$  измеряют через 2 часа после смешения исходных растворов. Используя полученные значения  $D_\lambda$ , строят диаграмму состав —  $D_\lambda$  и определяют состав комплекса.

3-й этап: устанавливают по методу «насыщения» коэффициенты молярного поглощения комплекса при указанных длинах волн. Для этого готовят два раствора с  $C_V = 0,002$  и  $0,003$  моль/л ванадата аммония и шестикратным избытком перекиси водорода,  $pH \sim 0$ . Находят значение  $D_\infty$ , по формуле (11) рассчитывают коэффициенты молярного поглощения комплекса  $\epsilon_k$ , подставляя взятые концентрации  $C_V$ .

4-й этап: определяют константу равновесия реакции образования комплекса, считая, что в реакцию вступают ионы  $VO^{3+}$  и молекулы  $H_2O_2$ , причем образуется простой продукт присоединения  $VO(H_2O_2)_n^{3+}$ . При  $pH = 1,0-1,5$  готовят серию растворов, в которых  $C_V = C_{H_2O_2} = 0,002; 0,003; 0,004$  и  $0,005$  моль/л. Измеряют значения  $D$  при указанных длинах волн. С помощью закона Бера рассчитывают равновесные концентрации образующего комплекса, а затем константу образования  $K$  по закону действия масс применительно к реакции



По данным В. Н. Толмачева, в этой системе образуется комплекс, в котором  $n = 1$ ,  $\epsilon_{480} = 260$ ;  $\epsilon_{500} = 220$  и  $\epsilon_{520} = 190$ ,  $K = 1,3 \cdot 10^4$ .

**Пример. Определение констант ступенчатого комплексообразования пиридинатных комплексов меди [75].**

Образование таких комплексов обнаруживается при изучении спектров поглощения растворов, содержащих переменные концентрации пиридина при постоянной концентрации ионов меди.

Кривые, показывающие зависимость средних коэффициентов молярного поглощения растворов от концентрации в них пиридина, приведены на рис. 44.

В растворах первой серии постоянная концентрация ионов меди была равна  $0,01$  моль/л ( $C'_{Cu}$ ), во второй серии —  $0,02$  моль/л ( $C''_{Cu}$ ). Используя соответственные растворы, авторы рассчитали

значение  $\bar{n}$  и  $[Py]$ . Такие растворы, отмеченные на рис. 44 горизонтальной линией, дают

$$\bar{n} = \frac{C'_{Py} - C''_{Py}}{C''_{Cu} - C'_{Cu}} = \frac{0,032 - 0,020}{0,02 - 0,01} = 1,2;$$

$$[Py] = \frac{C''_{Cu}C'_{Py} - C'_{Py}C''_{Cu}}{C''_{Cu} - C'_{Cu}} = \frac{0,02 \cdot 0,02 - 0,032 \cdot 0,01}{0,02 - 0,01} = 0,008 \text{ моль/л.}$$

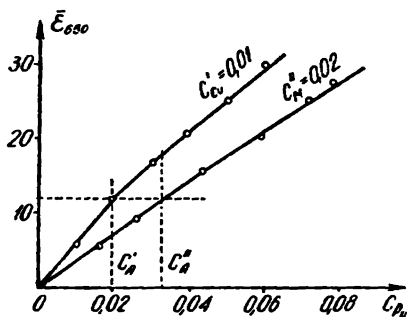


Рис. 44. Зависимость  $\epsilon_{650}$  от концентрации пиридина.

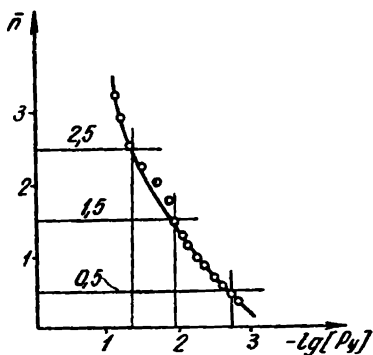


Рис. 45. Кривая образования для системы  $Cu^{2+}$  — пиридин.

В табл. 30 приведены значения  $\bar{n}$ ,  $[Py]$  и  $-\lg [Py]$ , на основании которых построена кривая образования (рис. 45). Кривая достигает значений  $\bar{n} > 3$ , что свидетельствует об образовании в растворах комплексных ионов  $CuPy^{2+}$ ,  $CuPy_2^{2+}$ ,  $CuPy_3^{2+}$  и  $CuPy_4^{2+}$ .

Используя значения  $-\lg [Py]$ , соответствующие  $\bar{n} = 0,5$ ; 1,5 и 2,5, находим следующие приближенные значения:  $pk_1 = 2,66$ ;  $pk_2 = 1,87$  и  $pk_3 = 1,38$ . Авторы применили также более точные методы расчета (метод последовательных приближений) и получили [75]:  $pk_1 = 2,39$ ;  $pk_2 = 1,96$  и  $pk_3 = 1,35$ .

**Задача.** Исследовать комплексные соединения, образующиеся в этанольных растворах при взаимодействии ионов кобальта с бромид-ионами [76].

Для выполнения задачи необходимо иметь бромид кобальта, бромид лития и этиловый спирт.

1-й этап: выясняют наличие ступенчатого комплексобразования между ионами  $Co^{2+}$  и  $Br^-$ . Готовят серию растворов, в которых  $C_{Co^{2+}} = 0,001$  моль/л, а  $C_{Br^-} = 0,001$ ; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,150 и 0,200 моль/л. Измеряют оптические плотности в области длин волн от 550 до 800 мμ при 20°C. Наблюдают непрерывные изменения кривых поглощения по мере изме-



нения концентрации бромид-ионов, делают вывод о наличии ступенчатого комплексобразования.

Т а б л и ц а 30

Результаты определения значений  $\bar{n}$ , [Py] и  $-\lg [\text{Py}]$  в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

$C'_{\text{Py}}$	$C''_{\text{Py}}$	$\bar{n}$	[Py]	$-\lg [\text{Py}]$
0,0050	0,0850	0,35	0,0015	2,82
0,0060	0,0100	0,40	0,0020	2,70
0,0080	0,0134	0,54	0,0026	2,58
0,0100	0,0166	0,66	0,0034	2,47
0,0130	0,0212	0,82	0,0048	2,32
0,0160	0,0256	0,96	0,0064	2,19
0,0200	0,0320	1,20	0,0080	2,10
0,0240	0,0378	1,38	0,0102	1,99
0,0280	0,0442	1,62	0,0118	1,93
0,0400	0,0592	1,92	0,0208	1,68
0,0440	0,0640	2,00	0,0240	1,62
0,0500	0,0714	2,14	0,0286	1,54
0,0560	0,0782	2,22	0,0338	1,47
0,0700	0,0950	2,50	0,0450	1,35
0,0900	0,1190	2,90	0,0630	1,20
0,1000	0,1320	3,20	0,0610	1,17

2-й этап: строят кривые  $\bar{\epsilon} = f(C_{\text{Br}^-})$  для двух серий растворов. В дополнение к исследованной выше серии растворов готовят вторую, в которой  $C''_{\text{Co}^{2+}} = 0,002$  моль/л, а концентрации  $C_{\text{Br}^-}$  те же, что и в предыдущем случае. Измеряют их оптические плотности. Рассчитывают значения  $\bar{\epsilon}$  по формуле (24) при длине волны  $\lambda = 710$  мμ для обеих серий растворов и на одном чертеже наносят графики зависимости  $\bar{\epsilon} = f(C_{\text{Br}^-})$ .

3-й этап: строят кривые образования и определяют ступенчатые константы приближенным методом.

Используя данные предыдущего графика (соответственные растворы), по формулам (25) и (26) рассчитывают значения  $[\text{Br}^-]$ ,  $\bar{n}$  и  $-\lg [\text{Br}^-]$  и строят кривую образования. Согласно формуле (27) определяют величины  $k_n$ .

По данным С. А. Щукарева, величина  $\bar{n}$  изменяется в пределах от 1 до 5,  $k_1 = 219$ ;  $k_2 = 30$ ;  $k_3 = 12$ ;  $k_4 = 7$ .

## ГЛАВА V

### МЕТОД ИОННОГО ОБМЕНА

#### СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Применение метода ионного обмена к исследованию комплексных соединений связано с количественной оценкой равновесия в растворах в присутствии ионообменников. Исследование ведется обычно с применением радиоактивных индикаторов. Как и в случае метода растворимости, здесь происходит распределение элемента между двумя фазами.

Рассмотрим основные положения, используемые для количественной характеристики изотермы реакции ионного обмена и определения на этой основе состава и константы нестойкости комплексного соединения.

Предложено много уравнений, посредством которых [43—49] различные авторы описывали состояние адсорбционного равновесия. Теоретически наиболее обоснованным является уравнение Б. П. Никольского [50]. Автор рассматривает обменный процесс одновременно как адсорбционный и химический. Рассматривая адсорбционный обмен как химическую реакцию, Никольский выводит уравнение изотермы с помощью химических потенциалов Гиббса.

В процессе адсорбционного обмена изменение термодинамического потенциала

$$\Delta\Phi = Z_2\Delta\mu_1 - Z_1\Delta\mu_2,$$

где  $\Delta\mu_1$ ,  $\Delta\mu_2$  — изменение химических потенциалов в связи с переходом ионов  $M_1$  и  $M_2$  из раствора в адсорбент ( $\Delta\mu_2$  с минусом, так как ион  $M_2$  переходит из одной фазы в другую в направлении, противоположном переходу  $M_1$ );

$Z_1$ ,  $Z_2$  — заряды обменивающихся ионов.

Введем обозначения:

$\mu_1$ ,  $\mu_1'$  — химические потенциалы иона  $M_1$  в жидкой и твердой фазе;

$\mu_2, \mu_2'$  — химические потенциалы иона  $M_2$  в жидкой и твердой фазе,

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2;$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{0I} + RT \ln a_1^I; \mu_2^I = \mu_2^{0I} + RT \ln a_2^I;$$

$a_1, a_1^I$  — активности иона  $M_1$  в жидкой и твердой фазе;

$a_2, a_2^I$  — активности иона  $M_2$  в жидкой и твердой фазе;

$\mu_1^0, \mu_1^{0I}, \mu_2^0, \mu_2^{0I}$  — химические потенциалы, отнесенные к некоторому стандартному состоянию  $\Delta\Phi = Z_2(\mu_1 - \mu_1^I) - Z_1(\mu_2 - \mu_2^I)$ ;

$$\Delta\Phi = Z_2(\mu_1^0 + RT \ln a_1 - \mu_1^{0I} - RT \ln a_1^I) - Z_1(\mu_2^0 + RT \ln a_2 - \mu_2^{0I} - RT \ln a_2^I).$$

Для равновесной системы общее изменение термодинамического потенциала равно нулю,  $\Delta\Phi = 0$ , тогда

$$Z_2(\mu_1^0 + RT \ln a_1 - \mu_1^{0I} - RT \ln a_1^I) - Z_1(\mu_2^0 + RT \ln a_2 - \mu_2^{0I} - RT \ln a_2^I) = 0,$$

$$Z_2(\mu_1^0 - \mu_1^{0I}) + Z_2 RT (\ln a_1 - \ln a_1^I) - Z_1(\mu_2^0 - \mu_2^{0I}) - Z_1 RT (\ln a_2 - \ln a_2^I) = 0,$$

$$Z_2(\mu_1^0 - \mu_1^{0I}) - Z_1(\mu_2^0 - \mu_2^{0I}) = RT (\ln a_1^{Z_2} - \ln a_1^{Z_2} + \ln a_2^{Z_1} - \ln a_2^{Z_1}),$$

$$\frac{Z_2(\mu_1^0 - \mu_1^{0I}) - Z_1(\mu_2^0 - \mu_2^{0I})}{RT} = \ln \frac{a_1^{Z_2} a_2^{Z_1}}{a_1^{Z_2} a_2^{Z_1}}. \quad (1)$$

Левая часть уравнения представляет собой постоянную величину, так как значения потенциалов, отнесенные к определенному стандартному состоянию, являются постоянными величинами.  $Z_1, Z_2$  — также постоянные величины для данной пары обменивающихся ионов. Следовательно, при постоянной температуре выражение (1) можно записать в виде

$$K' = \frac{a_2^{Z_1} a_1^{Z_2}}{a_1^{Z_2} a_2^{Z_1}}.$$

Возводим полученное уравнение в степень  $1/Z_1 Z_2$ , тогда

$$K = \frac{a_2^{1/Z_2} a_1^{1/Z_1}}{a_1^{1/Z_1} a_2^{1/Z_2}}, \text{ или } \frac{a_1^{1/Z_1}}{a_2^{1/Z_2}} \cdot K = \frac{a_1^{1/Z_1}}{a_2^{1/Z_2}}. \quad (2)$$

Таким образом, отношения активностей обменивающихся ионов в степенях их обратных валентностей в твердой и жидкой фазах пропорциональны друг другу.

Если концентрация исследуемого иона очень мала, что имеет место при работе с радиоактивными индикаторами, то доля его в адсорбенте и в растворе будет столь незначительной, что его можно пренебречь и считать, что адсорбент полностью насыщен лишь вторыми ионами, составляющими систему, и в растворе находятся только эти вторые ионы.

Пусть  $a_1$  — микроконцентрация радиоэлемента в растворе, а  $a_1^I$  — концентрация его в адсорбенте (те же буквы с индексом 2 относятся ко второму иону системы). Тогда по условию  $a_1 \ll a_2$ , т. е. не делая большой погрешности, можно считать, что  $a_2$  равна общей концентрации раствора — является постоянной величиной. То же отношение существует и в твердой фазе —  $a_1^I \ll a_2^I$ . Сумму  $a_1^I + a_2^I = a_m$  называют максимальной емкостью поглощения, которая является постоянной величиной. При очень малых значениях  $a_1^I$  можно считать, что  $a_2^I = a_m$ , т. е. тоже является постоянной величиной.

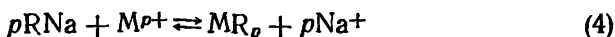
Тогда, перенося все постоянные в одну сторону, приводим выражение (2) к такому виду:

$$K \frac{(a_2^I)^{1/2_2}}{(a_1^I)^{1/2_1}} = K' = \frac{(a_1^I)^{1/2_1}}{(a_1^I)^{1/2_1}}, \text{ или } (K')^{Z_1} = K_{d0} = \frac{a_1^I}{a_1}, \quad (3)$$

где  $K_{d0}$  — коэффициент распределения радиоэлемента при отсутствии комплексообразователя.

Таким образом, при изучении обменной адсорбции вещества, содержание которого выражается микроконцентрациями, отношение его концентрации в адсорбенте и в растворе есть величина постоянная, называемая коэффициентом распределения.

Рассмотрим реакцию обменной адсорбции

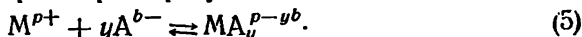


между катионитом (RNa) в натриевой форме и ионом  $M^{p+}$ , присутствующим в микроконцентрации.

Коэффициент распределения последнего

$$K_{d0} = \frac{[\text{MR}_p]}{[M^{p+}]}$$

Если ион способен образовывать комплекс, то при введении в систему адденда в растворе образуется комплексный ион



Если этот комплексный ион нейтрален или имеет отрицательный заряд, то на катионите он не адсорбируется.

Составим функцию

$$\frac{[\text{MR}_p]}{[M^{p+}] + [\text{MA}_y^{p-yb}]} = K_d. \quad (6)$$

Применив закон действия масс к равновесию (5), получим

$$K_c = \frac{[M^{p+}][A^{b-}]^y}{[MA_y^{p-yb}]} \quad (7)$$

Подставляя (3), (6) в (7) и преобразовывая, имеем

$$K_c = \frac{[A^{b-}]^y}{\left(\frac{K_{d0}}{K_d} - 1\right)} \quad (8)$$

Для определения  $y$  (координационное число исследуемого комплекса) логарифмируем полученное уравнение:

$$\lg\left(\frac{K_{d0}}{K_d} - 1\right) = y \lg[A^{b-}] + pK_c \quad (9)$$

Построив график в координатах  $\lg\left(\frac{K_{d0}}{K_d} - 1\right) - \lg[A^{b-}]$ , по тангенсу угла наклона определим координационное число  $y$ .

Значения  $K_d$  находим из экспериментальных данных, зная концентрацию исследуемого вещества в начальном и равновесном растворах, объем раствора в миллилитрах и навеску адсорбента в граммах. Значение  $K_d$  вычисляют из выражения, соответствующего (6):

$$K_d = \frac{(C_M^0 - C_M)v}{C_{Mt}},$$

где  $C_M^0$  — начальная концентрация микрокомпонента  $M$ , ммоль/мл;

$C_M$  — суммарная концентрация  $[M^{p+}] + [MA_y^{p-yb}]$ , определяемая радиометрически по активности равновесного раствора, ммоль/мл;

$v$  — объем равновесного раствора, мл;

$m$  — навеска адсорбента, г.

При построении графика обычно принимают  $[A^{b-}] = C_A^{b-}$ , что допустимо при значительном избытке адденда в системе. Кроме координационного числа, график дает возможность определить константу нестойкости изучаемого комплекса по отрезку на оси ординат при  $C_A^{b-} = 0$ .

Более точное, интервальное значение константы можно получить усреднением результатов подсчета по уравнению (8) для каждого отдельного опыта.

### СЛУЧАЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО КОМПЛЕКСА

**Пример.** Определение состава и константы нестойкости оксалатного комплекса кадмия [51].

Работа заключалась в радиометрическом определении активности растворов, состоящих из соли кадмия, меченой радиоактивным  $Cd_{48}^{115}$ , переменных количеств оксалата натрия после

того, как между такими растворами и катионитом КУ-1 устанавливалось равновесие. Работа велась при  $t = 25^\circ$ , ионной силе раствора 0,2 — 0,3 и значении  $pH = 7,25$ .

В серию колбочек вводились одинаковые количества соли кадмия  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, добавлялись разные, но избыточные количества оксалата натрия, буферный раствор, вода до объема в 20 мл и определенная навеска катионита. Пробы выдерживались в термостате при постоянном встряхивании до наступления равновесия. После этого из колбочек отбирались пробы раствора для контроля  $pH$  и радиометрического определения активности.

Данные, полученные авторами, показаны в табл. 31.

Таблица 31

Опытные данные и результаты расчетов константы нестойкости оксалатного комплекса кадмия. Навеска катионита ( $m$ ) 0,4 г,

$K_d = 136,8$ ; объем раствора ( $v$ ) 20 мл

Концентрация $C_2O_4^{2-}$ моль/л	Процент активности, оставшийся в растворе	$K_d$	$K_c \cdot 10^{-6}$
0,005	13,1	6,63	1,3
0,010	20,9	3,78	2,8
0,020	47,8	1,00	3,2
0,030	71,5	0,39	2,6
0,040	87,1	0,15	1,8
0,060	93,3	0,07	1,8
		Среднее $(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	

Графическая интерпретация уравнения (9) для этого случая с использованием данных, приведенных в таблице, дает прямолинейный график с тангенсом угла наклона, равным двум. Прямолинейность графика показывает, что в изученных пределах концентраций оксалата натрия существует практически единственный комплекс  $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$ , к которому и относится приведенная выше средняя константа нестойкости.

### СЛУЧАЙ СТУПЕНЧАТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

**Пример.** Определение состава и констант образования  $\beta$  ( $\beta = K_H^{-1}$ ) комплексов бериллия с ионом  $NO_3^-$  [53].

Исследовалось распределение  $Be^{2+}$ , меченого  $Be^7$  между катионитом КУ-2 и растворами: а) хлорной кислоты; б) азотной кислоты. Применялся радиометрический метод при  $[H^+] = 0,1$ ,  $C_{Be^{2+}} = 10^{-6}$  моль/л;  $\mu = 0,5$ ,  $t = 18^\circ$ .

Работа велась в статических условиях. Объем каждого раствора  $v = 25$  мл, навеска смолы —  $m = 0,1$  г.

Подсчет величины  $K_{d0}$  для  $\text{Be}^{2+}$  в растворах хлорной кислоты, выполненный по (3), дал  $0,03294 \pm 0,0015$  л/г. Эта величина сохраняла постоянство при изменениях  $\frac{v}{m}$  от 85 до 250.

Величина  $K_d$  определялась согласно выражению (6) для растворов, содержащих переменные количества  $\text{NO}_3^-$ -иона. Связь

$1/K_d - \text{C}_{\text{NO}_3^-}$  показана на рис. 46, из которого видно, что она не является линейной и, следовательно, в системе имеет место ступенчатое комплексообразование.

Применив в этом случае прием Фронеуса [54], можно составить функцию

$$\varphi_1 = \frac{\frac{K_{d0}}{K_d} - 1}{[\text{NO}_3^-]},$$

которая, как это видно из (8), в случае единственного комплекса была бы идентична константе образования  $\beta = K_c^{-1}$ . В нашем же случае

$$\varphi_1 = \frac{\frac{K_{d0}}{K_d} - 1}{[\text{NO}_3^-]} = \beta_1 + \beta_2 [\text{NO}_3^-] +$$

$$+ \beta_3 [\text{NO}_3^-]^2 + \dots + \beta_l [\text{NO}_3^-]^{l-1} \quad (10).$$

Из того же рис. 46 следует, что зависимость  $\varphi_1 - [\text{NO}_3^-]$  линейна. Экстраполяция графика на  $\varphi_1 = 0$ , как видно из (10), дает величину  $\beta_1$ , которая, по данным авторов, оказалась равной  $0,25 \pm 0,05$ .

Прямолинейный характер этого графика свидетельствует об образовании только двух комплексов типа 1:1 и 1:2, т. е.  $\text{BeNO}_3^+$  и  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ .

Затем вычислялась функция  $\varphi_2$  преобразованием уравнения (10):

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_1 - \beta_1}{[\text{NO}_3^-]} = \beta_2,$$

которая в случае двух комплексов равна  $\beta_2$ . Среднее значение  $\beta_2 = 41,6 \pm 2,6$ .

Необходимые данные для расчетов и результаты их приведены в табл. 32.

Таким образом,

$$\beta_1 = \frac{[\text{BeNO}_3^+]}{[\text{Be}^{2+}][\text{NO}_3^-]} = 0,25 \pm 0,05,$$

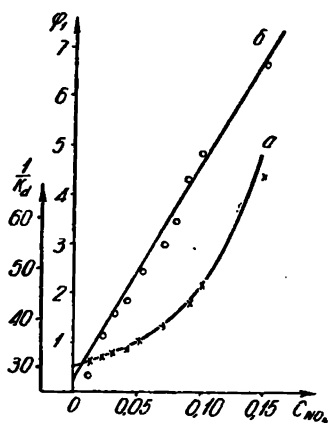


Рис. 46. Зависимость  $1/K_d$  от концентрации азотной кислоты при  $\mu = 0,5$ ,  $[\text{H}^+] = 0,1$  (а) и  $\varphi_1$  от концентрации азотной кислоты (б).

$$\beta_2 = \frac{[\text{Be}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{Be}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2} = 41,6 \pm 2,6.$$

Таблица 32

Опытные данные и результаты расчетов констант в системе  $\text{Be}^{2+} - \text{NO}_3^-$

$C_{\text{NO}_3^-}$ моль/л	$1/K_d$	$K_d \cdot 10^5$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
0,01	31,1	3215	0,34	9,0
0,02	31,7	2154	1,14	44,5
0,03	32,3	3096	1,40	38,3
0,04	33,2	3012	1,78	38,2
0,05	34,7	2882	2,39	42,8
0,07	37,5	2667	2,99	39,1
0,08	39,5	2531	3,43	39,8
0,09	43,0	2325	4,31	45,1
0,10	46,0	2180	4,80	45,5
0,15	62,2	1430	6,70	43,0

Пример более сложной системы, исследуемой методом ионного обмена, приведен в работе И. Н. Марова и др. [87], где определены константы равновесия при образовании хлоридно-тиомочевинных комплексов рения (IV). Равновесный процесс представлен авторами в виде



в связи с чем константы равновесия имеют значение

$$\beta_i = \frac{[(\text{ReOCl}_i\text{Thio}_{4-i})^{2-i}][\text{Thio}]^i}{[(\text{ReOThio}_4)^{2+}][\text{Cl}^-]^i}. \quad (11)$$

Связь коэффициента распределения с константами образования дается выражением

$$K_d = K_{d_0} \frac{1 + \sum_i \beta_i \left( \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Thio}]} \right)^i}{1 + \sum_i \beta_i \left( \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Thio}]} \right)^i}. \quad (12)$$

Вспомогательная функция Фронеуса (54) приобретает вид

$$\varphi = \frac{\frac{K_{d_0}}{K_d} - 1}{\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Thio}]}} = \beta_1 + \beta_2 \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Thio}]} + \dots + \beta_i \frac{[\text{Cl}^-]^{i-1}}{[\text{Thio}]^{i-1}}. \quad (13)$$

Величина  $\beta_i$  определялась графическим решением уравнения (13). При ионной силе  $\mu = 4$  были получены следующие значения:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= (4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}; \quad \beta_2 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-6}; \\ \beta_3 &= (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}; \quad \beta_4 = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$



## ГЛАВА VI

### ПРИМЕНЕНИЕ ОПИСАННЫХ МЕТОДОВ К СИСТЕМАМ С НЕВОДНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

За последние годы значительно расширилось изучение процессов комплексообразования в неводных и смешанных растворителях.

В 1971 г. появилась монография В. Гутмана [88], посвященная анализу результатов исследования равновесных реакций комплексообразования в неводных растворах. В ней отражены успехи, достигнутые в этой области, приведена классификация растворителей, дается их количественная характеристика.

Вместе с тем в опубликованных работах сталкиваешься с большим количеством противоречивых сведений. Так, по литературным данным, при замене воды на неводный растворитель в одних случаях [89] устойчивость координационного соединения повышается, а в других [90], наоборот, понижается. Из ряда работ вытекает, что растворители существенно меняют характер комплексообразования [91, 92]. А. М. Голуб считает [93], что влияние растворителя на комплексообразование связано с величиной его электронодонорной функции.

При исследовании комплексообразования в неводных и смешанных растворителях для установления состава и прочности образующегося соединения применяются в основном те же методы, что и при изучении этих процессов в водных растворах [104—106].

П. К. Мигаль с сотрудниками [94] методом потенциометрии исследовали пропионатные комплексы некоторых редкоземельных элементов в водно-диоксановых растворах. Состав и константы устойчивости комплексов определены по Фронеусу. Тот же автор [95] изучил комплексообразование кадмия с тиомочевинной в растворах изопропилового спирта полярографическим методом, а константы устойчивости рассчитаны по Дефорду и Юму.

Вада [96] определил спектрофотометрическим методом константы образования хлоридных комплексов Fe (III) в диметилсульфоксиде.

В. А. Логачев, В. И. Дулова [97] спектрофотометрическим методом изучили влияние природы растворителя на комплексо-

образование  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{CoBr}_2$  с пиридином, хинолином и акридином. Исследование проводилось в растворителях, относящихся к различным классам химических соединений. Данные о прочности этих соединений в циклогексаноне, ацетонитриле, этиленхлоргидрине и этиленгликоле приведены в табл. 33.

Авторы пришли к выводу, что процесс комплексообразования зависит от ДП растворителя и от природы последнего, а устойчивость комплексов  $\text{CoG}_2$  с лигандами в растворителях изменяется в следующей последовательности: циклогексанон > ацетонитрил > этиленхлоргидрин  $\approx$  этиленгликоль.

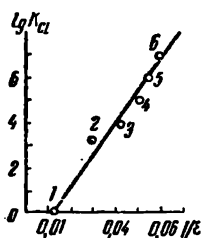


Рис. 47. Зависимость  $\lg K$  константы образования комплекса  $[\text{Cu}(\text{ROH})_5\text{Cl}]^+$  от обратного значения диэлектрической проницаемости растворителя:  
1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
3 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 4 —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ;  
5 — изопропиловый; 6 —  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

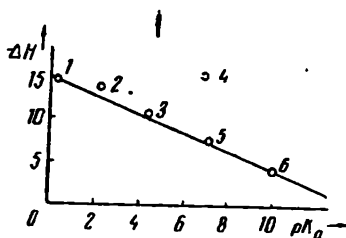


Рис. 48. Зависимость  $\Delta H$  комплекса  $\text{CoCl}_2$  с анилином от  $\text{pK}_a$  растворителя:  
1 — ДМФА; 2 — метанол; 3 —  $n$ -бутанол; 4 — циклогексанон;  
5 — ацетон; 6 — ацетонитрил.

В ряде работ установлена линейная зависимость между устойчивостью комплекса и значением диэлектрической проницаемости растворителя. Я. И. Турьян с сотрудниками [98] обнаружили эту закономерность для многих систем. Недавно С. Н. Андреев и А. М. Чайко [99] на примере исследования галогенидных комплексов меди в различных спиртах подтвердили существование линейной зависимости между значениями  $\lg K$  комплексов и значениями  $1/\epsilon$  растворителей (рис. 47).

Аблов и Назарова [100], П. К. Мигаль и Н. Х. Гринберг [101] полагают, что такая закономерность характерна для растворителей близкой химической природы, а А. К. Бобко и О. Ф. Драко [102] отрицают такую закономерность вообще.

Совсем недавно Т. В. Журба и В. И. Дулова [103] установили, что между  $\Delta H$  комплексообразования  $\text{CoCl}_2$  с анилином и  $\text{pK}_a$  растворителя существует линейная зависимость (рис. 48). Как видно, делать широкие обобщения еще преждевременно.

Константы неустойчивости комплексных соединений  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{CoBr}_2$  с пиридином, хинолином и акридином в циклогексаноне, ацетонитриле, этиленхлоргидрине и этиленгликоле

Растворитель	ДП	Лиганд	$\text{CoCl}_2$		$\text{CoBr}_2$	
			$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$
Циклогексанон	18.3	Пиридин	$(0.70 \pm 0.50) \cdot 10^{-3}$	$(1.69 \pm 0.19) \cdot 10^{-6}$	$(3.65 \pm 0.25) \cdot 10^{-4}$	$(1.56 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$
		Хинолин	$(2.28 \pm 0.28) \cdot 10^{-3}$	$(2.50 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$	$(1.90 \pm 0.21) \cdot 10^{-3}$	$(2.64 \pm 1.13) \cdot 10^{-5}$
		Акридин	$(3.19 \pm 0.21) \cdot 10^{-2}$	—	$(2.10 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$	—
Ацетонитрил	37.4	Пиридин	$(1.55 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(0.95 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	—	—
		Хинолин	$(4.20 \pm 0.45) \cdot 10^{-3}$	$(0.81 \pm 0.19) \cdot 10^{-4}$	—	—
		Акридин	$(4.12 \pm 0.62) \cdot 10^{-2}$	—	—	—
Этиленхлоргидрин	25.8	Пиридин	$(0.38 \pm 0.20) \cdot 10^{-1}$	$(3.00 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$(0.67 \pm 0.21) \cdot 10^{-1}$	$(5.36 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$
		Хинолин	$(1.25 \pm 0.20) \cdot 10^{-1}$	$(5.21 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$(1.25 \pm 0.20) \cdot 10^{-1}$	$(4.63 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$
		Акридин	$(5.00 \pm 0.20) \cdot 10^{-1}$	—	$(1.33 \pm 0.20) \cdot 10^{-1}$	—
Этиленгликоль	38.7	Пиридин	$(1.34 \pm 0.09) \cdot 10^{-1}$	$(3.66 \pm 0.26) \cdot 10^{-3}$	$(0.56 \pm 0.24) \cdot 10^{-1}$	$(3.03 \pm 0.20) \cdot 10^{-3}$

Примечание. В скобках приведены среднеквадратичные ошибки.

# ЛИТЕРАТУРА

(ко второй части)

1. К. Б. Яцимирский. «Изв. сектора платины», 26, 208 (1951).
2. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1959.
3. К. Б. Яцимирский, В. Д. Тетюшкина. «Ж. неорганич. хим.», 2, 320 (1957).
4. К. Б. Яцимирский. «Ж. неорганич. хим.», 2, 491 (1957).
5. К. Б. Яцимирский, В. Д. Кораблева. «Ж. неорганич. хим.», 3, 339 (1958).
6. G. W. Davies. J. Chem. Soc., 2093 (1938).
7. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. К., Изд-во АН УССР, 1955.
8. Я. Бьеррум. Образование амминов металлов в водном растворе. Изд-во иностр. лит., 1961.
9. А. А. Грийберг. Введение в химию комплексных соединений. Л. — М., Госхимиздат, 1951.
10. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. Изд-во иностр. лит., 1960.
11. К. Б. Яцимирский. «Ж. неорганич. хим.», 2, 491 (1957).
12. I. Ledent. Z. phys. Chem., A, 188, 160 (1941).
13. А. М. Голуб. «Укр. хим. ж.», 19, 467 (1953).
14. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Т. А. Соколова. «Вестн. Моск. гос. ун-та, серия хим.», № 6, 42 (1960).
15. И. Кольтгоф, Дж. Лингейн. Полярография. Л. — М., Госхимиздат, 1948.
16. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арсфьева. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
17. G. Sartori. J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 196 (1958).
18. Я. Гейровский. Основы полярографии. Реферат из сборника I международного полярографического съезда в Праге, ч. III, 1952.
19. Я. Гейровский. Полярографический метод. Теория и практическое применение, ОНТИ, 1937.
20. D. De Ford, D. Hume. J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
21. К. Б. Яцимирский. «Ж. общ. хим.», Сб. I, 193 (1953).
22. I. Wormser. Bull. Soc. Chim., 387 (1954).
23. Л. П. Адамович, М. С. Новаковский. «Ж. общ. хим.», 25, 1308 (1955).
24. А. Г. Стромберг, И. Е. Быков. «Ж. общ. хим.», 19, 245 (1949).
25. В. Ф. Торопова, Ф. М. Батыршина. «Ж. анал. хим.», 4, 337 (1949).
26. C. Wutman. J. Amer. Chem. Soc., 75, 3575 (1953).
27. В. Ф. Торопова, И. А. Сиротина, В. Б. Ротанова. «Уч. зап. Казанск. ун-та», 115, химия, 53 (1955).
28. К. Б. Яцимирский, А. А. Шутов. «Ж. физ. хим.», 27, 782 (1953).
29. G. Bodländer, R. Fittig. Z. phys. Chem., 39, 597 (1902).
30. А. Яковкин. Z. phys. Chem., 20, 19 (1896).
31. H. Morze. Z. phys. Chem., 41, 709 (1902).
32. И. М. Коренман. «Ж. общ. хим.», 16, 157 (1946).
33. И. В. Тананаев, Э. Н. Дейчман. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 144 (1949).
34. К. Б. Яцимирский. «Ж. физ. хим.», 25, 475 (1951).
35. H. S. Rossoti. J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 18 (1960).
36. E. Landford, S. Kiehl. J. Amer. Chem. Soc., 63, 667 (1941).
37. Н. П. Комарь. Труды хим. ф-та ХГУ, 12, 113 (1954).

38. Сюй Гуансян, Тан Цзэн-Чжэнь, Янь Цзю-Минь. РЖхим. 1960, № 16, 64860.
39. Л. П. Адамович. Труды хим. ф-та ХГУ, 12, 123 (1954).
40. К. Б. Яцимирский. «Усп. хим.», 22, 410 (1953).
41. М. С. Новаковский, А. П. Рязанцева. Труды хим. ф-та ХГУ, 11, 89 (1954).
42. К. Б. Яцимирский. «Ж. физ. хим.», 25, 475 (1951).
43. Фагелер. Режим катионов и воды в минеральных почвах. Сельхозгиз, 1938.
44. А. В. Раковский. ЖРФХО, 44, 586 (1912); 45, 13 (1913).
45. С. М. Липатов. ЖРФХО, 58, 983 (1926).
46. В. И. Горшков, Г. М. Панчевков. «Докл. АН СССР», 114, 575 (1957).
47. Е. Н. Гапон. «Ж. общ. хим.», 3, 145 (1933).
48. Н. W. Кегг. J. Amer. Soc. Agron., 20, 309 (1928).
49. А. Н. Иванов, Е. Н. Гапон. «Ж. физ. хим.», 15, 659 (1941).
50. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова. «Усп. хим.», 8, 1535 (1939).
51. И. А. Коршунов, А. П. Почивайло, В. М. Тихомирова. «Ж. неорганич. хим.», 2, 68 (1957).
52. К. Б. Яцимирский. «Ж. неорганич. хим.», 1, 412 (1956).
53. И. Ф. Колосова, Т. А. Белявская. «Вестн. МГУ, химия», 1, 52 (1963).
54. Fronsaeus. Acta chem. Scand., 6, 1200 (1952).
55. И. И. Остроумов. Бер., 44, 268 (1911).
56. O. Ruff. Z. phys. Chem., 76, 21 (1911).
57. P. Job. Ann. Chim., 9, 113 (1928).
58. Володбюэ. «Усп. хим.», 25, 1294 (1956).
59. L. Sommer, Jin Tsing-iao. Chem. Listy, 55, 574 (1961).
60. Н. П. Комарь. Труды хим. ф-та ХГУ, 18, 117 (1957).
61. А. К. Бабко. «Ж. общ. хим.», 18, 816 (1948).
62. Н. И. Степаев. «Усп. хим.», 5, 972 (1936).
63. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа. М., Госхимиздат, 1960.
64. Г. В. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. М., Госхимиздат, 1960.
65. В. Н. Толмачев. «Укр. хим. ж.», 27, 559 (1961).
66. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Т. Е. Гетьман. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1033 (1961).
67. В. И. Толмачев. Труды хим. ф-та ХГУ, 8, 65 (1951).
68. Л. П. Адамович. «Ж. неорганич. хим.», 5, 782 (1960).
69. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1959.
70. К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин. «Ж. неорганич. хим.», 7, 1090 (1962).
71. J. Bjerrum, K. Jørgensen. Acta chem. Scand., 7, 951 (1953).
- 71a. Я. Бьеррум. Образование амминов металлов в водном растворе. Изд-во иностр. лит., 1961.
72. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев. Труды хим. ф-та ХГУ, 8, 95 (1951).
73. Л. Адамович. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1267 (1961).
74. В. И. Толмачев, Л. Н. Серпухова. «Ж. физ. хим.», 30, 134 (1956).
75. А. В. Аблов, Л. В. Назарова. «Ж. неорганич. хим.», 6, 2043 (1961).
76. С. А. Шукарев, О. А. Лобанева. «Ж. неорганич. хим.», 6, 804 (1961).
77. Ф. Россоти, Х. Россоти. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., изд-во «Мир», 1965.

78. Г. Л. Шлефер. Комплексообразование в растворах. М.—Л., изд-во «Химия», 1964.
  79. В. Е. Миронов. «Усп. хим.», 35, 1102 (1966); 39, 702 (1970).
  80. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen. Stability Constants of Metal-ion Complexes, P. II. London, 1958.
  81. Н. П. Комарь. Труды н.-и. ин-та химии ХГУ, 12, 5, 13, 31, 53, 61 (1954); 8, 37. (1951); 14, 119 (1956).
  82. Н. П. Комарь. «Ж. неорганич. хим.», 2, 1015 (1957); 1, 1243 (1956).
  83. К. Б. Яцимирский, гл. 1; В. Б. Колычев, В. И. Парамонова, гл. 2. В кн.: «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений» под ред. В. М. Вдовенко. М.—Л., изд-во «Химия», 1964.
  84. Ю. А. Барбанель. «Ж. физ. хим.», 39, 4, 840 (1965).
  85. Ю. А. Барбанель. «Радиохимия», 12, 5, 756 (1970).
  86. Ю. А. Барбанель. «Ж. неорганич. хим.», 9, 2, 437 (1964).
  87. И. Н. Маров, Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, Н. Б. Калнинченко. «Ж. неорганич. хим.», 16, 7, 1869 (1971).
  88. В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., изд-во «Мир», 1971.
  89. П. К. Мигаль, Н. Г. Серова. «Ж. неорганич. хим.», 10, 11, 2517 (1965).
  90. Л. В. Назарова. «Ж. неорганич. хим.», 10, 11, 2509 (1965); E. Larsson. J. phys. Chem. 169, A, 207 (1934).
  91. А. К. Бабко, М. М. Тананайко. «Ж. неорганич. хим.», 7, 571 (1962); 11, 548 (1966).
  92. М. М. Тананайко. «Укр. хим. ж.», 29, 566 (1963).
  93. А. М. Голуб. Материалы республиканской научной конференции «Химия комплексных соединений в неводных системах». Киев, 1969.
  94. П. Г. Мигаль, Н. Г. Чеботарь. «Ж. неорганич. хим.», 12, 5, (1190) 1967; 15, 5, 1218 (1970).
  95. П. К. Мигаль, Э. Д. Иванова. «Ж. неорганич. хим.», 14, 2420, 3269 (1969).
  96. G. Wada. Bull. Chem. Soc. Japan., 41, 4, 739 (1968).
  97. В. А. Логачев, В. И. Дулова. «Ж. неорганич. хим.», 15, 4, 1033 (1970).
  98. Я. И. Турьян. «Докл. АН СССР», 102, 295 (1955); «Ж. неорганич. хим.», 1, 2337 (1956); 4, 813 (1959); Я. И. Турьян, Ю. С. Миливский. «Ж. неорганич. хим.», 5, 2243 (1960).
  99. С. Н. Андреев, А. И. Чайко. «Ж. неорганич. хим.», 16, 1965 (1971).
  100. А. В. Аблов, Л. В. Назарова. «Ж. неорганич. хим.», 4, 2480 (1959); 6, 2043 (1961).
  101. П. К. Мигаль, Н. Х. Гринберг. «Ж. неорганич. хим.», 7, 531, 1309 (1962).
  102. А. К. Бабко, О. Ф. Дроко. «Ж. общ. хим.», 20, 228 (1950).
  103. Т. В. Журба, В. И. Дулова. «Ж. неорганич. хим.», 16, 9, 2454 (1971).
  104. L. J. Porter, K. R. Markham. J. Chem. Soc., (C), 1309 (1970).
  105. T. M. Shepherd. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 8, 689 (1970).
  106. H. P. Jensen. Acta chem. Scand., 25, 2, 780 (1971).
-

Указатель координационных соединений, синтез которых может быть  
использован в учебной практике  
(в порядке латинского алфавита)

Формулы соединений	Литера- тура	Формулы соединений	Литера- тура
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$	[20]	$\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	[23]
$[\text{AgNH}_3] \text{NO}_3$	[19]	$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	[23]
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3] \text{Cl}$	[1]	$3\text{AgJ} \cdot \text{HJ} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[24]
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3] \text{Br}$	[1]	$\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[65]
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3] \text{J}$	[1]	$\text{Be}_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	[22]
$\text{Cs}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$	[2]	$\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[35]
$[\text{Ag} \text{Phen}_2] \text{S}_2\text{O}_8$	[3]	$\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[35]
$\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$	[4]	$\text{NH}_4[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[35]
$\text{Na}_7[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	[4]	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[35]
$\text{Ba}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2$	[4]	$\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[35]
$\text{Ba}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$	[4]	$(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[35]
$\text{Ba}_7[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]_2$	[4]	$\text{Ba}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[35]
$\text{Ba}_9[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_5]_2$	[4]	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{SO}_4)_3$	[36]
$\text{K}[\text{AgJ}_2]$	[5]	$[\text{Al}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	[37]
$\text{K}_2[\text{AgJ}_3]$	[5]	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	[38]
$(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{Cl}_2]$	[6]	$\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[39]
$(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{Br}_2]$	[6]	$\text{NaAlH}_4; \text{KAlH}_4$	[44]
$(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{J}_2]$	[6]	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_3$	[28]
$(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4(\text{SCN})_2]$	[6]	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{PO}_4$	[28]
$[\text{AgX} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 = \text{iso}]_3$	[8]	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{CrO}_4)_3$	[28]
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$		$[\text{Au}(\text{NH}_3)_3] \text{Cl}$	[29]
$\text{Me}_3[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	[9]	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[30]
$\text{Me}_2[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$	[10]	$\text{AuBr} \cdot 2\text{NH}_3$	[31]
$\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$	[11]	$\text{AuJ} \cdot \text{NH}_3$	[31]
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[11]	$\text{AuJ} \cdot 6\text{NH}_3$	[31]
$\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[11]	$\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$	[32]
$\text{AgNO}_3 \cdot \text{CSN}_2\text{H}_4$	[12]	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$	[32]
$\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$	[13]	$\text{AuBr} \cdot \text{PBr}_3$	[33]
$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{CSN}_2\text{H}_4$	[13]	$\text{AuBr} \cdot \text{PBr}_5$	[33]
$\text{AgCl} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	[14]	$\text{AuBr} \cdot \text{PCl}_3$	[33]
$\text{AgBr} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	[14]	$\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	[8]
$\text{AgJ} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	[14]	$\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	[8]
$\text{AgCl} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$	[13]	$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	[34]
$\text{AgBr} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$	[13]	$\text{K}_5[\text{Au}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	[7]
$\text{AgJ} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$	[13]	$\text{LiBF}_4$	[52]
$\text{AgCN} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$	[13]	$\text{NaBF}_4$	[40]
$\text{Mg}_2\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	[15]	$\text{HBF}_4$	[41]
$\text{MgAg}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[15]	$\text{AgBF}_4$	[25]
$\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	[16]	$\text{NO}_2\text{BF}_4$	[26]
$\text{Mg}_4\text{Na}_2[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8]$	[16]	$\text{NOBF}_4$	[27]
$\text{AgBr} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	[17]	$\text{Na}_3\text{B}_3\text{C}_3\text{F}_6$	[42]
$\text{AgJ} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	[17]	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}]$	[43]
$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	[18]	$\text{KBH}_4, \text{NaBH}_4$	[45]
$\text{Me}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	[21]	$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$	[46]
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$	[46]
		$n - \text{C}_8\text{H}_7\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$	[46]
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$	[46]

Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
$2C_5H_5N \cdot BH_3$	[47]	$K_2[Cd(CN)_4]$	[73]
$2C_5H_5N \cdot BH_3$	[47]	$3CdS_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	[74]
$C_5H_5N \cdot BCl_3$	[48]	$2CdS_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$	[74]
$2C_6H_5N \cdot BCl_3$	[48]	$CdS_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 \cdot 9H_2O$	[74]
$FeO \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$	[49]	$[Cd(NH_3)_6] Br_2; Cd(NH_3)_6 J_2$	[75]
$2BH_3 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$	[50]	$CdJ_2 \cdot 2NH_3 \cdot xH_2O$	[76]
$BH_3 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$	[50]	$[Cd(NH_3)_4] [Hg(CN)_2 X]_2$	[77]
$(BF_2CN)$	[51]	$K_4[Cd_2(C_2O_4)_3 Cl_2]$	[78]
$SiH_3CN \cdot BF_3$	[51]	$Me[Cd(SCN)_2 Br]$	[79]
$NaBH(OCH_3)_3$	[53]	$Na_2[Cd(OH)_4]$	[80]
$KBF_3OH$	[54]	$Na_2[Cd(OH)_3 Br]$	[80]
$NaBF_3OH$	[54]	$Ba_2[Cd(OH)_6]$	[80]
$Me_2[Be(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$	[55]	$CdCl_2 \cdot C_{10}H_{14}N_2$	[81]
$Tl_2[BeF_3OH]$	[56]	$CdBr_2 \cdot C_{10}H_{14}N_2$	[81]
$Ag_2[BeF_3OH]$	[56]	$CdJ_2 \cdot C_{10}H_{14}N_2$	[81]
$[Cu(NH_3)_4][BeF_3OH]$	[56]	$[Co(NH_3)_6](BrO_3)_3 \cdot H_2O$	[82]
$[Zn(NH_3)_4][BeF_3OH]$	[56]	$[CoPn_3] Cl_3; [CoPn_3] J_3$	[83]
$[Cd(NH_3)_4][BeF_3OH]$	[56]	$[Co o-Phen_2Cl_2] Cl \cdot 4H_2O$	[83]
$[Ni(NH_3)_6][BeF_3OH]$	[56]	$[Co Dyp_2Cl_2] Cl \cdot 7H_2O$	[83]
$(N_2H_4)_2[BeF_3OH]$	[56]	$[Co(NH_3)_6][Co(CO_3)_3]$	[84]
$Be_4O(\alpha - C_{10}H_7COO)_6$	[57]	$[CoEn_3][Co(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$	[84]
$Be_4O(\beta - C_{10}H_7COO)_6$	[57]	$[CoEn_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	[84]
$[Cu(NH_3)_6] BeF_4 \cdot NH_4J$	[58]	$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$	[85]
$[Zn(NH_3)_6] BeF_4 \cdot NH_4J$	[58]	$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_4 CO_3]$	[86]
$[Cd(NH_3)_6] BeF_4 \cdot NH_4J$	[58]	$[Co(NH_3)_6]_2[Co_2(NO_2)_6(CO_3)_3]$	[86]
$Be(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 3H_2O$	[59]	$[CoEn_3][Co(NO_2)_2(CO_3)_2]$	[86]
$(NH_4)_2 BeF_4$	[64]	$[CoEn_3](JO_4)_3$	[87]
$NiBeF_4 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 7H_2O$	[60]	$[CoEn_3] HJ_2O_9 \cdot 4H_2O$	[87]
$CoBeF_4 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 7H_2O$	[60]	$[Co(NH_3)_5 H_2O](BrO_3)_3$	[82]
$2NiBeF_4 \cdot 9C_6H_5N$	[60]	$[Co(NH_3)_5 NO_2](BrO_3)_2$	[82]
$CuBeF_4 \cdot 4C_6H_5N$	[60]	$[Co(NH_3)_5 H_2O] Cl \cdot (BrO_3)_2$	[82]
$ZnBeF_4 \cdot C_9H_7N \cdot 4H_2O$	[60]	$[Co(NH_3)_5 H_2O](ClO_4)_3$	[88]
$K_3[Bi(NO_2)_6] \cdot H_2O$	[61]	$[Co(NH_3)_5 ClO_4](ClO_4)_2$	[88]
$Rb_3[Bi(NO_2)_6] \cdot 2H_2O$	[61]	$1,2-[Co(NH_3)_4(NO_2)_2] BrO_3$	[82]
$Cs_3[Bi(NO_2)_6] \cdot Bi(NO_2)_3$	[61]	$1,6-[Co(NH_3)_4(NO_2)_2] BrO_3$	[82]
$(NH_4)_2 Li[Bi(NO_2)_6] \cdot H_2O$	[61]	$1,2-[CoEn_2(NO_2)_2] BrO_3$	[82]
$K_2Li[Bi(NO_2)_6]$	[61]	$1,6-[CoEn_2(NO_2)_2] BrO_3$	[82]
$Rb_2Li[Bi(NO_2)_6]$	[61]	$1,2-[CoEn_2Cl_2] BrO_3$	[82]
$Cs_2Li[Bi(NO_2)_6]$	[61]	$1,6-[CoEn_2Cl_2] BrO_3$	[82]
$Tl_2Li[Bi(NO_2)_6]$ и др.	[61]	$1,2-[CoEn_2NO_2Cl] BrO_3$	[82]
$(NH_4)_3[Bi(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$	[62]	$1,6-[CoEn_2NO_2Cl] BrO_3$	[82]
$NH_4[Bi(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$	[63]	$1,2-[CoEn_2(NO_2)_2] JO_4$	[87]
$Na_3[Bi(S_2O_3)_3]; K_3[Bi(S_2O_3)_3]$	[66]	$1,6-[CoEn_2(NO_2)_2] JO_4$	[87]
$[Cd(NH_3)_6] Cl_2$	[67]	$1,2-[CoEn_2Cl_2] JO_4$	[87]
$[Cd(NH_3)_3] Cl_2; [Cd(NH_3)_2] Cl_2$	[68]	$1,6-[CoEn_2Cl_2] JO_4$	[87]
$[CdEn_3] X_2$	[69]	$[CoEn_2C_2O_4] JO_4$	[87]
$[CdPy_6] X_2$	[70]	$[Co(NH_3)_4 CO_3]_2 S_2O_6$	[89]
$Na_2[Cd(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	[71]	$[Co(NH_3)_4 CO_3]_2 CO_3$	[89]
$CdCl_2 \cdot 2C_6H_{11}N$	[72]	$[Co(NH_3)_4 (H_2O)_2] Cl_3$	[89]
$CdBr_2 \cdot 2C_6H_{11}N$	[72]	$[Co(NH_3)_4 (H_2O)_2] Br_3$	[89]
$CdJ_2 \cdot 2C_6H_{11}N$	[72]	$[Co(NH_3)_4 (H_2O)_2]_4 (P_2O_7)_3$	[89]



Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2$	[89]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \text{J}_3$	[104]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	[90]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[104]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{PtCl}_4$	[90]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$	[104]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{PtCl}_6$	[90]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{F}$	[91]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{CNS}$	[91]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	[91]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	[92]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{Cl}_3$	[92]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{SO}_4\text{H}$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CrO}_4$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{NO}_3$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$	[105]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$	[106]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$	[106]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$	[106]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{SO}_4$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$	[106]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OSO}_4]_2\text{SO}_4$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Cl}$	[107]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OC}_2\text{O}_4\text{Cl}]\text{Cl}$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]_2\text{SO}_4$	[107]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4\text{H}$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	[108]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	[93]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$	[108]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{SO}_4$	[93]	$[\text{CrEn}_2](\text{CNS})_2\text{CNS}$	[109]
$[\text{CoNH}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}(\text{C}_2\text{O}_4)]$	[84]	$[\text{CrEn}_2(\text{CNS})_2]\text{Cl}$	[109]
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{CO}_3]$	[84]	$[\text{CrEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	[109]
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_3)_2]$	[84]	$[\text{CrEn}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	[109]
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_3)\text{OH}]$	[84]	$[\text{CrEn}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{J}$	[109]
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[84]	$[\text{CrPy}_3\text{Cl}_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	[110]
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	[94]	$[\text{CrPy}_3\text{Cl}_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	[110]
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	[95]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$	[111]
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$	[96]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3(\text{OH})]\text{J}_2$	[111]
$\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$	[96]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{Br}_3$	[111]
$\text{Sr}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$	[96]	$[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Br}$	[112]
$2\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{Thio}$	[97]	$[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Br}_2]\text{Br}$	[112]
$2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Thio}$	[97]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]\text{K}$	[113]
$\text{CoThio}_2(\text{SCN})_2$	[97]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SCN}$	[113]
$\text{CoThio}_4(\text{NO}_3)_2$	[97]	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	[114]
$\text{CoThio}_4\text{Cl}_2$	[98]	$[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[115]
$\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{Etm}$	[99]	$[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_3\text{OH}]\text{Cl}_2$	[115]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	[100]	$[\text{Crtn}_3]\text{Cl}_3$	[116]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	[100]	$[\text{Crtn}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[116]
$[\text{CrEn}_3]_2(\text{SO}_4)_3$	[101]	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	[117]
$[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[101]	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$	[118]
$[\text{CrEn}_3](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[101]	$[\text{CrCl}_3]\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2]_2$	[119]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CH}_3\text{COO})_3$	[102]	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$	[120]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}](\text{CNS})_2$	[103]	$\text{Na}_5[\text{Cr}(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[120]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]\text{Cr}_2\text{O}_7$	[103]	$\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$	[120]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]\text{Br}_2$	[103]	$\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$	[121]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{J}_2$	[103]	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	[122]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{CNS})](\text{NO}_3)_2$	[103]	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$	[122]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{CNS})]\text{Cl}_2$	[103]	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$	[122]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$	[103]	$[\text{Cu}(\text{Thio})_2]\text{Cl}$	[123]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	[104]	$[\text{Cu}(\text{Thio})_2]\text{Cl}$	[124]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$	[104]	$[\text{CuThio}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	[124]

Формулы соединений	Литера- тура	Формулы соединений	Литера- тура
[Cu (Thio) <sub>3</sub> ] Br	[124]	[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [IrNH <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> ]	[144]
[Cu (Thio) <sub>3</sub> ] J	[124]	Na <sub>3</sub> [Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[145]
[Cu (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ] (NH <sub>4</sub> ) <sub>9</sub>	[125]	H <sub>2</sub> [Ir <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> ]	[146]
[Cu (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J <sub>2</sub> ] (NH <sub>4</sub> ) <sub>9</sub>	[125]	K <sub>4</sub> [Ir (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	[147]
[Cu (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CNS) <sub>2</sub> ] (NH <sub>4</sub> ) <sub>9</sub>	[125]	Na <sub>3</sub> [Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[148]
[Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[131]	Na [Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[148]
[Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (SCN) <sub>2</sub>	[126]	K <sub>2</sub> [Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HSO <sub>3</sub> )]	[149]
[CuEn <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[127]	H [IrD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[150]
[CuPy <sub>6</sub> ] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[128]	NH <sub>4</sub> [IrD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O	[150]
[CuPy <sub>6</sub> ] Br <sub>2</sub>	[128]	K <sub>2</sub> MnCl <sub>6</sub>	[152]
CuCl <sub>2</sub> · 2HCl · 5H <sub>2</sub> O	[129]	K <sub>3</sub> [Mn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	[153]
Na <sub>2</sub> [Cu (OH) <sub>4</sub> ]	[130]	K <sub>2</sub> [Mn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	[153]
Sr [Cu (OH) <sub>4</sub> ]	[130]	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) Mn (CO) <sub>3</sub>	[154]
Ba <sub>2</sub> [Cu (OH) <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	[130]	Na <sub>4</sub> [Mn (SCN) <sub>6</sub> ]	[155]
Sr <sub>2</sub> [Cu (OH) <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	[130]	K <sub>2</sub> [Mn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	[156]
(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	[132]	[Mn (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] (CN) <sub>2</sub>	[157]
(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub> Cu	[132]	[Mn (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (CN) <sub>2</sub>	[157]
(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ON) <sub>2</sub> Cu	[132]	[Mn (C <sub>2</sub> H)] · 4NH <sub>3</sub>	[157]
(CuH <sub>2</sub> E) · H <sub>2</sub> O	[133]	K <sub>2</sub> [Mn (C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	[158]
Na <sub>4</sub> [Cu (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ]	[134]	Ba [Mn (C <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> ]	[158]
[FePy <sub>4</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[135]	Na <sub>2</sub> [Mn (C <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> ]	[158]
Na <sub>3</sub> [Fe (CN <sub>5</sub> ) NH <sub>3</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	[136]	2Na <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub> · aq	[159]
Na <sub>3</sub> [Fe (CN <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ]	[137]	Na <sub>2</sub> [MoCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]	[160]
[Fe (OH) (ClO <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>	[138]	Na <sub>3</sub> [MoCl <sub>6</sub> ]	[160]
[(ClO <sub>4</sub> ) Fe — O —		Na <sub>2</sub> [MoO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ]	[160]
— Fe (ClO <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	[138]	Na [MoOBr <sub>4</sub> ]	[161]
Fe (NO) HPO <sub>4</sub>	[139]	Cs <sub>2</sub> [MoOBr <sub>5</sub> ]	[161]
H <sub>3</sub> [Fe (SO <sub>4</sub> ) (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	[140]	Na [NbF <sub>6</sub> ]	[162]
H <sub>3</sub> [Fe (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )]	[140]	Na <sub>2</sub> [NbOF <sub>5</sub> ]	[163]
Na <sub>3</sub> [Fe (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	[141]	Na <sub>2</sub> [NbOCl <sub>5</sub> ]	[164]
Na <sub>3</sub> [Fe (CN) <sub>5</sub> CO]	[151]	Na <sub>3</sub> [NbO (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	[165]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>3</sub>	[142]	[NiEn <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[166]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Br <sub>3</sub>	[142]	[NiPhen <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[167]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] J <sub>3</sub>	[142]	[Ni (OH) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> SiF <sub>6</sub>	[168]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[142]	NiThio <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	[169]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] (OH) <sub>3</sub>	[142]	NiThio <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	[170]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] Cl <sub>2</sub>	[142]	NiPy <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	[171]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br] Br <sub>2</sub>	[142]	[Ni (NH <sub>2</sub> OH) <sub>6</sub> ] SO <sub>4</sub>	[172]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br] (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[142]	[Ni (NH <sub>2</sub> OH) <sub>6</sub> ] J <sub>2</sub>	[173]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Bi] SO <sub>4</sub>	[142]	[Ni (NH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[173]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[143]	[Ni <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> OH) <sub>5</sub> ]	[173]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] SO <sub>4</sub>	[143]	[Ni (N <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[174]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[143]	[Ni (NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] (OSO <sub>2</sub> · C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[175]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	[142]	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>3</sub> CO]	[176]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] Br	[142]	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	[176]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] J	[142]	Ni (CO) <sub>4</sub>	[177]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]	[143]	[Pb (NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[178]
[Ir (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	[143]	K <sub>2</sub> [Pb (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	[179]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [IrNH <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> ]	[144]	транс-[PbCl <sub>6</sub> ] [CoEn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[180]
K <sub>2</sub> [IrNH <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> ]	[144]	цис-[PbCl <sub>6</sub> ] [CoEn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[180]
Rb <sub>2</sub> [IrNH <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> ]	[144]	[PbCl <sub>6</sub> ] [Co (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	[180]

Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
[PbCl <sub>6</sub> ] [CoEn] Cl · H <sub>2</sub> O	[180]	[EnNH <sub>3</sub> PtClBrNO <sub>2</sub> ] Cl	[196]
[PbCl <sub>6</sub> ] [CrEn <sub>3</sub> ] Cl · 2H <sub>2</sub> O	[180]	три изомера	
[PbCl <sub>6</sub> ] [Co (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] NO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	[180]	(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> Pt	[198]
Na <sub>2</sub> [Pb (OH) <sub>6</sub> ]	[181]	ReCl <sub>3</sub> · 4NH <sub>3</sub>	[199]
[Na <sub>2</sub> [Pb (OH) <sub>3</sub> Cl]	[182]	ReCl <sub>3</sub> · 4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	[199]
Na [Pb (OH) <sub>3</sub> ]	[182]	ReCl <sub>3</sub> · 4 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	[199]
Ba [Pb (OH) <sub>4</sub> ]	[182]	ReCl <sub>3</sub> · 4 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N)	[199]
[Pd (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[220]	[Rh (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>3</sub>	[200]
[PdPy <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[221]	[Rh (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] Cl <sub>2</sub>	[201]
[PdEt <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[221]	K [Rh (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	[202]
H <sub>2</sub> [PdCl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	[222]	Na [Rh (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	[203]
[PtNH <sub>3</sub> ClPyCl]	[183]	[RhPy <sub>3</sub> (CNS) <sub>3</sub> ]	[204]
[Pt <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[184]	[RhPy <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] J	[204]
[PtNH <sub>3</sub> Py <sub>2</sub> HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O	[184]	[RhPy <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] ClO <sub>4</sub>	[204]
[PtPy <sub>4</sub> ] C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	[184]	[RhEnPy <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	[204]
[PtNH <sub>3</sub> Py <sub>3</sub> ] C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[184]	[RhEn <sub>2</sub> PyCl] Cl <sub>2</sub>	[204]
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> ] C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[184]	[RhEn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] NO <sub>3</sub>	[204]
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Py] Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	[184]	K <sub>3</sub> [RhF <sub>6</sub> ]	[204]
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Py] C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[184]	Ru (NO) <sub>4</sub> ; Ru (NO) <sub>5</sub>	[205]
[Pt <sub>2</sub> H <sub>2</sub> XNH <sub>3</sub> Py] Cl <sub>2</sub>	[185]	RuNO (OH) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[206]
[PtHXPY <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[185]	RuNO (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[206]
[PtH <sub>2</sub> XNH <sub>3</sub> 2Thio] Cl <sub>2</sub>	[186]	RuNO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH · 2H <sub>2</sub> O	[206]
[PtHXPY <sub>2</sub> Thio] Cl <sub>2</sub>	[186]	[Ti (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] J <sub>4</sub>	[207]
[PtNH <sub>3</sub> Py <sub>2</sub> Thio] Cl <sub>2</sub>	[186]	[Ti (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Br <sub>4</sub>	[207]
[Pt <sub>3</sub> -PicNH <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[187]	[Ti (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] J <sub>4</sub>	[207]
[Pt <sub>2</sub> -Pic <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[187]	[Ti (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Br <sub>4</sub>	[207]
[Pt <sub>3</sub> -Pic <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[187]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [TiCl <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ]	[208]
[Pt <sub>3</sub> -PicNH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[187]	H [TiCl <sub>4</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	[209]
[Pt <sub>3</sub> -PicNH <sub>3</sub> 2Thio] Cl <sub>2</sub>	[187]	K <sub>3</sub> [TiCl <sub>6</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	[209]
[PtNH <sub>3</sub> COCl <sub>2</sub> ]	[188]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [TiCl <sub>6</sub> ]	[209]
[PtPyCOCl <sub>2</sub> ]	[188]	K <sub>2</sub> [TiCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O] · H <sub>2</sub> O	[209]
[PtCOBr <sub>2</sub> ]	[189]	K [TiBr <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[209]
[PtNOPYCl <sub>2</sub> ]	[190]	Rb <sub>3</sub> [TiCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	[210]
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [PtNOCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	[190]	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 7Thio	[211]
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[191]	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 8Thio	[211]
[Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[191]	2TiNO <sub>3</sub> · 7Thio	[211]
[PtThio <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[191]	Na [Ti (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )]	[212]
[PtPy <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[191]	[Zn (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[213]
K <sub>2</sub> [Pt (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[191]	[Zn (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[214]
K <sub>2</sub> [PtPy <sub>3</sub> (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[191]	[Zn (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[214]
[PyNH <sub>3</sub> ClBrPt]	[197]	K <sub>2</sub> [Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O	[215]
три изомера		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[216]
[PtPyCl <sub>3</sub> ] K	[192]	Na [Zn (OH) <sub>3</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	[217]
[PtPyCl <sub>3</sub> ] Rb	[192]	Na <sub>2</sub> [Zn (OH) <sub>4</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	[217]
[(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[193]	Ba [Zn (OH) <sub>4</sub> ] · H <sub>2</sub> O	[217]
три изомера		Ba <sub>2</sub> [Zn (OH) <sub>6</sub> ]	[217]
[Pt (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Thio) <sub>3</sub> ] Cl	[194]	Sr <sub>2</sub> [Zn (OH) <sub>6</sub> ]	[217]
[Pt (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> (Thio) <sub>2</sub> ] Cl	[194]	Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2Py	[218]
NH <sub>3</sub> ClNH <sub>3</sub> OHCl <sub>2</sub> Pt	[195]	Zn <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	[219]



Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$	[263]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]_3 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_8$	[283]
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{HBr}$	[263]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]_4 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_{10}$	[283]
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{Py}$	[264]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]_3 \cdot \text{Hg}(\text{ClO}_4)_8$	[283]
$2\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CdCl}_2$	[265]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]_4 \cdot \text{Hg}(\text{ClO}_4)_{10}$	[283]
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	[266]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[284]
$\text{K}_6\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[267]	$[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	[285]
$[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{Thio})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[268]	$(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cd}(\text{PyO})(\text{NCS})_2$	[269]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[285]
$\text{Cd}(2\text{-mePyO})(\text{NCS})_2$	[269]	$[\text{Co}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	[285]
$\text{Cd}(3\text{-mePyO})(\text{NCS})_2$	[269]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[285]
$\text{Co}_3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2]_2\text{X}$	[270]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[285]
$\text{Co}_3[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2]_2\text{X} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[285]
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$		$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3](\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[285]
$3\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2$	[265]	$[\text{Co}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[285]
$\text{Co}(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO})_3$	[271]	$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]\text{Cl}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[286]
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	[272]	$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[286]
$(\text{NH}_3)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	[273]	$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[286]
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{Py}$	[274]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	[287]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[275]	$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[275]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3 \cdot$	[287]
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[275]	$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]\text{Cl}$	[276]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3 \cdot$	[287]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -транс	[277]	$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]\text{I}_3$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{NO}_2]$ -транс	[278]	$[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3 \cdot$	[287]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{CN}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -транс	[278]	$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3(\text{CN})_3$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ -транс	[278]	$[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[288]
$\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -транс	[278]	$[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[288]
$\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[278]	$(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3)\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[289]
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[279]	$(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3)\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[289]
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{NCS})_2]$	[280]	$(\text{Cu}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3)\text{CoBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[289]
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[280]	$[\text{CoX}(\text{NO}_2)_2]_2 \cdot \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	[290]
$\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_3]$	[280]	$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[291]
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[280]	$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[291]
$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)_4]$	[280]	$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{Br}]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[291]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{B}_4\text{O}_7)_3 \cdot$		$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{I}]\text{I} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[291]
$(\text{NH}_4)_3\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[281]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{цис}$	[292]
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{Py}$	[274]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{транс}$	[292]
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{Py}$	[274, 282]	$(\text{PF}_3)_3\text{Co}(\text{PF}_3)_2\text{Co}(\text{PF}_3)_3$	[293]
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$	[274, 282]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NHNH}_2]\text{ClO}_4$	[294]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{CN}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[283]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CuCl}_5$	[295]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCN}]\text{Cl}_2$	[283]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{CuCl}_5$	[295]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	[283]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CdCl}_5$	[295]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$	[283]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{ZnCl}_5$	[295]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Br}_2$	[283]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ZnCl}_4(\text{NO}_3)$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{SO}_4$	[283]	$[\text{Co}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6](\text{ClO}_4)_3$	[296]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}](\text{NO}_3)_2$	[283]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCN}_2\text{H}_4](\text{ClO}_4)_3$	[296]
$2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$	[283]	$[\text{Co}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$	[296]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]_2 \cdot \text{Ag}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[283]	$[\text{Co}(\text{OCN}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_3$	[296]

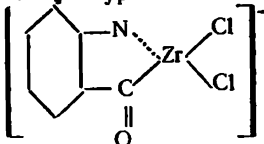
Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
$[(H_2N)_4Co(NH_2)_2Co(NH_3)_3NH_2Co(NH_2)_5](NO_2)_6$	[297]	$2CuSO_4 \cdot C_4ClH_5 \cdot 2Py$	[323]
$[(H_2N)_5CoO_2Co(NH_3)_3](NO_3)_4$	[298]	$Cu \left[ \left( \text{C}_5H_4 \text{---} CH=N \right)_2 C_2H_4 \right]_2 ClO_4$	[245]
$[(NH_3)_5CoNC](ClO_4)_2$	[299]	$Cu \left[ \left( \text{C}_5H_4S \text{---} CH=N \right)_2 C_2H_4 \right]_2 ClO_4$	[245]
$[Co(NH_3)_4NO_2X]I \cdot I_2$ , X —Cl, I	[300]		
$[Co(NH_3)_4NO_2Br]I \cdot I_2$	[300]		
$Co(\gamma\text{-}C_6H_7N)_4 \cdot (SCN)_2$	[301]		
$[Cr(NH_3)_5ONO](ClO_4)_2$	[302]	$(CH_2CHCH_2OH)CuCl$	[324]
$[Cr(NH_3)_5SCN](ClO_4)_2$	[303]	$[Cu(CH_3CN)_3]ClO_4$	[249]
$[Cr(NH_3)_5SCN] \cdot Cl_2$	[303]	$\{Cu[P(OC_2H_5)_3]_4\}ClO_4$	[249]
$[Cr(NH_3)_5N_3]ClO_4$	[303]	$Cu(NH_2CH_2COO)_2 \cdot 2NH_3$	[325]
$[CrEnNH_3(O_2)_2]H_2O$	[304]	$[CuEn_2]_2[Fe(CN)_6]$	[326]
$[CrPn(H_2O)(O_2)_2] \cdot 2H_2O$	[304]	$[CuEn_2]_3(PO_4)_2$	[327]
$[CrEn_2(OH_2)OH]X_2$ X—Cl, I, Br	[305]	$[CuEn_2]_3(AsO_4)_2$	[327]
$[CrEn_2(OH_2)F]^{2+}$ -цис	[306]	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_9NO$	[275]
$[CrEn_2(OH_2)F](ClO_4)_2$ -цис	[307]	$CuSO_4 \cdot 2C_7H_9NO$	[275]
$[CrEn_2(OH)F]Cl$ -цис	[307]	$C_7H_9NOCuCl$	[275]
$[CrEn_2(OH_2)Cl]SO_4 \cdot 2H_2O$ -цис	[308]	$Fe(ClO_4)_3 \cdot 4Py$	[282]
$[CrEn_2(OH_2)Cl]^{2+}$ -цис, -транс	[309]	$Fe(ClO_4)_3 \cdot 2Py$	[282]
$[CrEn_2(OH)Cl]^{+}$ -цис, -транс	[310]	$K_2Ba[Fe(CN)_6]$	[328]
$[CrF_2(OH_2)Br]Br_2 \cdot H_2O$ -цис	[311]	$KBa[Fe(CN)_6]$	[328]
$[CrEn_2(OH_2)CNS]^{2+}$ -цис, -транс	[312]	$2C_6H_6N_2O \cdot FeCl_3$	[265]
$[CrEn_2(CN)Cl]^{+}$ -цис	[312]	$FeCl_3 \cdot 6NH_3$	[329]
$[CrEn_2(OH_2)Cl]ZnCl_4 \cdot H_2O$ -цис	[313]	$Fe_2(CO)_6[P(CF_3)_2]_2$	[330]
$[CrEn_2(OH_2)Cl]ZnBr_4 \cdot H_2O$	[313]	$H_2F_2(CO)_6[P(CF_3)_2]_2$	[330]
$[CrEn_2(OH_2)Cl]Br_2 \cdot H_2O$ -цис	[313]	$Fe(S_2CNEt_2)_3$	[331]
$[CrEn_2(CN)Cl]Br \cdot H_2O$ -цис	[313]	$N_2H_6[GaF_5H_2O]$	[332]
$[CrEn_2(CN)Cl]ClO_4$ -цис	[313]	$N_2H_6[GaF_5]$	[332]
$K_3[Cr(CN)_5NO]$	[314]	$GaAeR^- A-Cl^-, NCS^-, NO_2^-$	[333]
$Cs[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]$	[315]	$NO_3^-$	
$[CrEn_2F_2]I$	[316]	R—8-оксихинолин	
$[CrEn_2F(ONO)]ClO_4$	[316]	$K_2[GeF_5OH]$	[334]
$[CrEn_2F(H_2O)](ClO_4)_2$	[316]	$(o\text{-}HCB_{10}H_{10}CCH_2)_2Hg \cdot C_{12}H_8N_2$	[335]
$[CrEn_2FCl]ClO_4$	[316]	$o\text{-}HCB_{10}H_{10}CCH_2HgCl \cdot C_{12}H_8N_2$	[335]
$[CrEn_2Cl_2]ClO_4$	[316]	$Hg(SCN)_2 \cdot o\text{-}Phen$	[336]
$[CrEn_2(ONO)_2]ClO_4$	[316]	$Hg(SCN)_2 \cdot Dyp$	[336]
$[Cr(Acac)_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$	[317]	$Hg(SCN)_2 \cdot (Ph_3P)_2$	[336]
$[Cr(Acac)_2(o\text{-}Phen)]ClO_4 \cdot 2H_2O$	[317]	$Hg(SCN)_2 \cdot Ph_3P$	[336]
$[Cr(o\text{-}Phen)_3](NO_3)_3$	[317]	$Hg(CN)_2 \cdot o\text{-}Phen$	[336]
$CuCl_2 \cdot NH_2C_2H_4OH$	[318]	$Hg(CN)_2 \cdot Dyp$	[336]
$[Cu_2(CN)_2Thio]^{1/2}H_2O$	[319]	$Hg[ON(CF_3)_2]_2$	[337]
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O \cdot 12C_5H_8O_2$	[320]	$HgCl_2 \cdot 2C_5H_{11}N$	[263]
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O \cdot 5C_4H_8O_2$	[321]	$HgBr_2 \cdot 2C_5H_{11}N$	[263]
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 2C_5H_8O_2$	[322]	$HgI_2 \cdot 2C_5H_{11}N$	[263]
$2CuSO_4 \cdot C_4ClH_5$	[323]	$HgCl_2 \cdot 2C_5H_{11}N \cdot 2HCl$	[263]
		$HgBr_2 \cdot 2C_5H_{11}N \cdot 2HBr$	[263]
		$In(CNS)_3 \cdot Py_3$	[338]
		$In(CNS)_3 \cdot (\gamma\text{-}Pic)_3$	[338]
		$In(CNS)_3[(CH_3)_2SO]_3$	[338]







Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
$\left[ \begin{array}{ccccccc} \text{SO}_4 & & \text{IV} & & \text{OH} & & \text{III} & & \text{OH} & & \text{IV} & & \text{SO}_4 \\ & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{Ru} & & & & \text{Ru} & & & & \text{Ru} & & \\ & \diagup & & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & \\ \text{SO}_4 & & \text{O}_2 & & \text{O}_2 & & \text{O}_2 & & \text{SO}_4 \end{array} \right]^{3-}$			[416]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[417]	[Si (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N] n	[433]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] Cl <sub>2</sub>	[417]	SiF <sub>4</sub> · C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	[434]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N <sub>2</sub> ] [ZnCl <sub>4</sub> ]	[417]	[SiO (OH)] <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]	[435]
[RuN (NCS) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	[418]	[Si (OH) Cl] <sub>2</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]	[435]
[RuN (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	[418]	SiF <sub>4</sub> · ФДА	[436]
[Ru <sub>2</sub> N (NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> G <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	[418]	SnBr <sub>4</sub> · 6N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[437]
G — Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SnBr <sub>4</sub> · 4C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub>	[437]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] Cl <sub>2</sub>	[419]	SnI <sub>4</sub> · 8C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub>	[437]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O] (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	[420]	SnI <sub>4</sub> · 8N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[437]
[Ru (Gl) <sub>2</sub> GlHCl]	[421]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [SnF <sub>5</sub> OH] H <sub>2</sub> O	[334]
[HOCCu <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [RuCl <sub>6</sub> ]	[421]	Na <sub>2</sub> [SnF <sub>5</sub> OH]	[334]
[RuN <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[422]	K <sub>2</sub> [SnF <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	[334]
[RuN <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] Br <sub>2</sub>	[422]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Sn F <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	[334]
[RuN <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] I <sub>2</sub>	[422]	Na <sub>2</sub> [SnF <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	[334]
цис-[Ru (En) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[423]	K <sub>2</sub> [SnF <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ]	[334]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub>	[424]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH · 2Sn (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	[438]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] X <sub>2</sub> , X — Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[424]	Sn [(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	[438]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[424]	CH <sub>3</sub> OSn (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) N	[438]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] Cl <sub>2</sub>	[424]	Cl <sub>3</sub> SnFe (CO) <sub>3</sub> NO	[439]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]	[424]	Cl <sub>3</sub> SnFe (CO) <sub>2</sub> NOPR <sub>3</sub>	[439]
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> )Cl] Cl	[424]	M <sub>2</sub> [Ta <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	[440]
[Ru (H <sub>2</sub> O) (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	[424]	M — K, Na, Rb, Cs	
[Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )] Cl · H <sub>2</sub> O	[424]	[M <sub>6</sub> X <sub>12</sub> ] X <sub>n</sub> mH <sub>2</sub> O	[440]
[Ru (Thio) <sub>6</sub> ] [HgI <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	[425]	M — Ta, x — Cl, Br, n — 2, 3, 4	[441]
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ru (CO) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[426]	Ta <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>6</sub> (OEt) <sub>2</sub> Дур <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	[363]
[Ru (Dyp) <sub>2</sub> NOPy] <sup>3+</sup>	[427]	NaTcF <sub>6</sub>	[442]
[Ru (Dyp) <sub>2</sub> NOCl]	[427]	KTcF <sub>6</sub>	[442]
Tl [SbCl <sub>6</sub> ]	[428]	KTcCl <sub>6</sub>	[443]
POF <sub>3</sub> · SbF <sub>5</sub>	[247]	K <sub>2</sub> TcBr <sub>6</sub>	[444]
M <sub>3</sub> [Sc(NCS) <sub>6</sub> ] · xH <sub>2</sub> O	[429]	K <sub>2</sub> TcI <sub>6</sub>	[444]
M = Li, K, Na, Pb, Cs	[429]	K <sub>4</sub> [Tc <sub>2</sub> OCl <sub>10</sub> ]	[445]
[Sc (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	[430]	Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	[446]
ScCl <sub>3</sub> · 2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	[431]	ThCl <sub>4</sub> · 6NH <sub>3</sub>	[447]
ScBr <sub>3</sub> · 3C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	[431]	ThCl <sub>4</sub> · 8NH <sub>3</sub>	[447]
ScCl <sub>3</sub> · 4C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	[431]	Th <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) (OH) <sub>6</sub> · 13H <sub>2</sub> O	[448]
ScBr <sub>3</sub> · 4C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	[431]	Th <sub>2</sub> O (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	[448]
(NH <sub>4</sub> ) Sc (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[432]	Th <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O	[448]
NH <sub>4</sub> Sc (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[432]	[Th (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[448]
[Si (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ] n	[433]	Na <sub>2</sub> [Th (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	[448]
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H) (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) · 1,5C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ] n	[433]	K <sub>2</sub> [Th (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 10H <sub>2</sub> O	[448]
[Si (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ] n	[433]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Th (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	[448]
[Si (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O] n	[433]	Na <sub>6</sub> Th <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> · 18H <sub>2</sub> O	[448]
		Na <sub>3</sub> [Th (SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O] · 5H <sub>2</sub> O	[448]
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [Th (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O] · 4H <sub>2</sub> O	[448]
		Th (NCSe) <sub>4</sub> · 4ДМФ	[449]
		Na <sub>2</sub> Th (NCSe) <sub>6</sub> · 3ДМФ	[449]

Формулы соединений	Литература	Формулы соединений	Литература
$K_2Th(NCSe)_6 \cdot 4,5DMF$	[449]	$K_3[UO_2(C_2O_4)_2F_3] \cdot 2H_2O$	[468]
$K_4Th(NCSe)_6 \cdot 2DMF$	[449]	$K_3[UO_2(C_2O_4)_2F] \cdot 3H_2O$	[468]
$Th_3(C_6H_5O_7)_3 \cdot 7,5H_2O$	[450]	$U(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2F] \cdot H_2O$	[468]
$Th_2O(SO_3)_3(CH_3)_2CO \cdot 7H_2O$	[451]	$U(CH_3CH_2CO_2)_4$	[469]
$Th_2(SO_3)_4((CH_3)_2CO)_3 \cdot 3H_2O$	[451]	$[W(NO_2)_2Br_2]_n$	[470]
$Th_2(SO_3)_2Cl_2(OH)_2(CH_3)_2CO \cdot 3H_2O$	[451]	$W(NO_2)_2Br_2Py_2$	[470]
$Th_2(SO_3)_2(OH)_4CH_3CONH_2 \cdot 5H_2O$	[451]	$K_2[WO(O_2)_2C_2O_4]$	[352]
$Th_2(SO_3)_3(OH)_2(CH_3CONH_2) \cdot 4H_2O$	[451]	$K_2[WO_2(O_2)C_2O_4H_2O]$	[352]
$Na_6Th_2(SO_3)_3(OH)_8(CO(NH_2)_2) \cdot 20H_2O$	[451]	$K_4[W(CN)_6]$	[362]
$Na_6Th_2(SO_3)_7(CO(NH_2)_2)_2 \cdot 15H_2O$	[451]	$K_4[W(CN)_6]$	[362]
$Na_8Th_2(SO_3)_9CO(NH_2)_2 \cdot 12H_2O$	[451]	$[W_6Br_{12}]Br_6$	[471]
$(NH_4)_4Th(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	[452]	$[YDyp_2Cl_2]Cl$	[472]
$(NH_4)_3Th(SO_4)_4$	[453]	$LiDyp \cdot YDyp_3 \cdot 3THF$	[472]
$(C_6H_5N_2H_3H)_4Th(SO_4)_4$	[454]	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 2C_4H_8O_2$	[266]
$K_4Th(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	[455]	$ZnCl_2 \cdot 2C_6H_5O$	[473]
$Rb_4Th(SO_4)_4$	[455]	$K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2$	[474]
$Cs_4Th(SO_4)_4 \cdot H_2O$	[455]	$[Zn(NH_3)_3H_3O]B_4O_7 \cdot 6H_2O$	[259]
$Na_{10}Th_2(SO_4)_9 \cdot 5H_2O$	[455]	$ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{11}N$	[263]
$TiF_4 \cdot 4NH_3$	[456]	$ZnBr_2 \cdot 2C_5H_{11}N$	[263]
$TiCl_4 \cdot 6NH_3$	[457]	$ZnJ_2 \cdot 2C_5H_{11}N$	[263]
$K_2[Ti(O_2)(C_2O_4)_2H_2O]$	[352]	$ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{11}N \cdot 2HCl$	[263]
$TiCl_3 \cdot Py_3$	[458]	$ZnBr_2 \cdot 2C_5H_{11}N \cdot 2HBr$	[263]
$(-C_5H_5)_2TiS_2CNR_3$	[459]	$ZnJ_2 \cdot 2C_5H_{11}N \cdot 2HJ$	[263]
$R-H, Me$	[460]	$Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_9NO \cdot 2H_2O$	[275]
$CuTiCl_4$	[461]	$ZnSO_4 \cdot C_7H_9NO \cdot 2H_2O$	[275]
$[Ti(o-Phen)Dyp](NO_3)_3$	[461]	$ZnB_6O_{11} \cdot 7H_2O$	[475]
$[Ti(o-Phen)DypCl_2]NO_3$	[461]	$Li_2[Zr(CH_3)_6]$	[476]
$[Ti(o-Phen)_2C_2O_4]C_2O_4$	[461]	$ZrCl_4 \cdot Dyp$	[477]
$[Ti(o-Phen)_2Dyp](ClO_4)_3$	[461]		[478]
$(Ti(o-Phen)DypBr_2)NO_3$	[461]		
$[(CH_3)_4N][C_6H_5TiCl_3]$	[462]	$K[ZrO(C_6H_5O_7)] \cdot 2,5H_2O$	[479]
$[(CH_3)_4N]_2[C_6H_5TiCl_4]$	[462]	$K_2[Zr(C_2O_4)_{2,5}(SO_4)_{0,5}] \cdot 5H_2O$	[480]
$Cs_2UO_2Cl_4$	[463]	$K_7H[Zr_4(C_2O_4)_4(SO_4)_1] \cdot 18H_2O$	[480]
$Cs_2UO_2Cl_3Br$	[463]	$K_9H_3[Zr_4(C_2O_4)_{12}(SO_4)_2] \cdot 14H_2O$	[480]
$Cs_2UO_2Cl_2Br_2$	[463]	$(NH_4)_5(CN_3H_6)_3[Zr_4O_2SO_4(CO_3)_{11}] \cdot 6H_2O$	[480]
$Cs_2UO_2ClBr_3$	[463]	$(GN_3H_6)_6[Zr_2OSO_4(CO_3)_5] \cdot 3,5H_2O$	[480]
$Cs_2UO_2Br_4$	[464]	$(NH_4)_6[Zr_2(SO_4)(CO_3)_6] \cdot 6H_2O$	[480]
$UF_5XeF_6$	[465]	$(CN_3H_6)_8[Zr_2(SO_4)_3(CO_3)_5] \cdot 8H_2O$	[480]
$Na_4UO_2F_3 \cdot 4H_2O$	[465]	$(NH_4)_4[ZrF_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	[480]
$K_3UO_2F_5$	[465]	$K_4[ZrF_2(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$	[480]
$K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$	[466]	$K_7H[Zr_4F_8(SO_4)_6] \cdot 12H_2O$	[480]
$Cs_2UO_2F_4 \cdot H_2O$	[466]	$(NH_4)_4[ZrF_4(CO_3)_2]$	[480]
$CsUO_2F_3 \cdot H_2O$	[466]	$ZrCl_4 \cdot 4CH_3NH_2$	[447]
$Cs_2UO_2F_5$	[467]	$ZrCl_4 \cdot 4C_2H_5NH_2$	[447]
$[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$	[467]	$ZrCl_4 \cdot 2C_5H_5N$	[447]
$[UO_2(OH)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2]$	[467]	$ZrBr_4 \cdot 2C_5H_5N$	[447]
$[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2]I_2 \cdot H_2O$	[467]		
$[(CN_3H_6)_3UO_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	[468]		

## НЕКОТОРЫЕ УКАЗАНИЯ К ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. Количественное определение центрального металло-иона

а) В виде окиси. Методы основаны на термическом разложении комплекса (непосредственно или после предварительной обработки) и взвешивании остающегося окисла. Они пригодны для определения металло-ионов, окислы которых могут служить весовой формой для количественного определения, а лиганды комплекса при прокаливании полностью удаляются.

Возможные объекты анализа:

$[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Br}_2] \cdot \text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrEn}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$	(Пфейфер) [223]
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2] \text{Cl}_4$	$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_2]\text{J}_4$	(Иергенсен) [224]
$[\text{SnPy}_2\text{Cl}_4]$		(Вейнланд) [225]
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{NO}_3)_2(\text{SO}_4)_2]$		(Иергенсен) [226]
$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{NO}_3)_6]$		(Иергенсен) [227]

б) В виде сульфата. Методы основаны на превращении центрального металло-иона в сульфат при помощи специальной обработки, которая одновременно преследует цель полного удаления лигандов. Полученный сульфат должен обладать свойствами весовой формы.

Возможные объекты анализа:

$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_2] \text{Cl}_4$	(Иергенсен) [228]
$[\text{CoEn}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{J}_2$	(Вернер) [229]
$[\text{CdBr}_4(\text{OH}_2)_2] (\text{C}_6\text{H}_5)_2^*$	(Гроссман) [230]

в) Другие методы. Комплексные соединения представляют собой объект, в котором металло-ион после несложной обработки может быть определен многими известными надежными приемами: объемными, электроаналитическими, потенциометрическими и т. д.

Примеры определений:

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(Иергенсен) [231]
$\text{Ni}[\text{BiCl}_5]$	(Вейнланд) [232]
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(Вейнланд) [233]

### 2. Количественное определение лигандов

а) Галогены. Комплексные соединения в зависимости от их состава разрушают тем или иным способом: с  $\text{HNO}_3$  (по Кариусу), с  $\text{NaOH}$  сплавлением с содой и селитрой и пр. Галогенид-ионы, перешедшие в раствор, определяют с помощью иона  $\text{Ag}^+$  весовым или объемным способом.

Примеры определений:

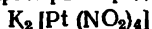
$[\text{CoEn}_2(\text{SCN})\text{NO}_2] \text{Cl}$	(Вернер) [234]
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_2] \text{Cl}_4$	(Иергенсен) [235]
$[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2] \text{NO}_3$	(Иергенсен) [236]

\* Хорошие результаты получены автором настоящего руководства при определении кадмия осаждением оксалатом аммония в уксуснокислой среде в соответствии с рекомендациями Matsumoto. Japan Analyst., 3, 221, 307, 310 (1954). Цит. по РЖхим, 19475 (1957).

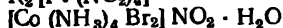
б)  $\text{NH}_3$ . Обычно применяют объемное определение, состоящее в отгонке аммиака из пробы (кипячением со щелочью) в титрованный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и последующем оттитровывании избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

в)  $\text{NO}_2^-$ . Если в комплексе нет других лигандов, содержащих азот, то можно применить метод Дюма (выделение свободного  $\text{N}_2$ ) или Кьельдаля (превращение  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{NH}_3$  и отгонка последнего). При отсутствии других восстановителей возможно объемное определение с помощью  $\text{KMnO}_4$ .

Примеры определений:



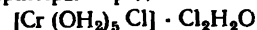
(Нильсон) [237]



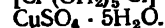
(Иергенсен) [238]

г)  $\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее современным является метод Елицура, состоящий в обработке пробы (в среде абсолютированного этилового спирта или пиридина) гидридом кальция и измерении количества водорода, получающегося при этом. Можно также выполнить это определение по убыли веса пробы при высушивании ее в вакууме-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Примеры определений:



(Елицур) [239]



## ЛИТЕРАТУРА

(к приложениям 1 и 2)

1. W. Biltz, W. Stollenwerk. Z. anorg. Chem., 114, 176, 1920; 119, 97 (1921).
2. G. Jamieson. C. I., 338 (1908).
3. W. Hieber. Ber., 61, 2149 (1928).
4. Г. А. Гаркуша. «Ж. общ. хим.», 25, 852 (1955).
5. K. Hellwig. Z. anorg. Chem., 25, 157 (1900).
6. A. Rosenheim, S. Steinhäuser. Z. anorg. Chem., 25, 103 (1900).
7. E. Fremy. An. Chim. Phys., [3], 31, 478 (1851).
8. А. Арбузов, В. Зароастрова. «Докл. АН СССР», 84, 503 (1952).
9. H. Baines. J. Chem. Soc., 2, 2763 (1929).
10. G. Spacu, J. Murgulescu. Z. anorg. Chem., 207 (1932).
11. Д. И. Рябчиков, В. Г. Сильниченко. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 24, 364 (1949).
12. H. C. Курнаков. Ber., 24, 3956 (1891).
13. Reynolds. J. Chem. Soc., 61, 249 (1892).
14. A. Werner, P. Ferchland. Z. anorg. Chem., 15, 1 (1897).
15. И. Л. Хмельницкая, Я. И. Зильберман. «Ж. общ. хим.», 15, 718 (1945).
16. Я. И. Зильберман, И. А. Хмельницкая. «Ж. общ. хим.», 15, 591 (1945).
17. R. Varet. Bull. Soc. Chim., [3], 5, 847 (1891).
18. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., ОНТИ, 1936, стр. 184.
19. A. Reychler. Ber., 16, 980 (1883).
20. A. Hantzsch. Z. anorg. Chem., 19, 104 (1899).
21. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., ОНТИ, 1936, стр. 107.
22. O. Schmitz-Du Mont, W. Hiffmann. Z. anorg. Chem., 302, 121, (1959).
23. S. Jørgensen. J. prakt. Chem., [2], 33, 489 (1886).
24. M. Berthelot. C. r., 91, 1024 (1880).
25. K. Heyns, H. Paylsen. Angew. Chem., 72, 349 (1960).
26. Woolf, Emelens. J. Chem. Soc., 1050 (1950); 1053 (1950).

27. Balz, Mailänder. Z. anorg. Chem., 217, 161 (1934).
28. E. Weitz. Lieb. Ann., 410, 197 (1915).
29. F. Meyer. C. r., 143, 280 (1906).
30. V. Thomsen. Ber., 10, 1633 (1877).
31. F. Meyer. C. r., 143, 280 (1906).
32. L. Zindet. Bull. Soc. Chim., [2], 42, 70 (1884); Ann. Chim. Phys. [6], 11, 180 (1887).
33. L. Lindet. C. r., 101, 164 (1885).
34. F. Chemnetius. Chem. Ztg., 51, 823 (1927).
35. A. Rosenheim. Z. anorg. Chem., 11, 175 (1896).
36. P. Margueirite-Delacharlonny. Ann. Chim. Phys., [6], 1, 425 (1884).
37. A. Endery. Z. anorg. Chem., 217, 54 (1934).
38. H. Helmholt. Z. anorg. Chem., 3, 127 (1893); J. Petersen. J. prakt. Chem., [2], 40, 55 (1889).
39. N. Dutt, P. Bose. J. Indian. Soc., 30, 431 (1953).
40. G. Balz, E. Wilke-Dörfuft. Z. anorg. Chem., 159, 197 (1927).
41. F. Fichter, K. Thiele. Z. anorg. Chem., 67, 302 (1910).
42. И. Г. Рысс. «Докл. АН СССР», 97, 691 (1954).
43. И. Г. Рысс, А. П. Богданова. «Ж. неорганич. хим.», 5, 1028 (1960).
44. А. И. Захаркин, В. В. Гавриленко. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 12, 2246 (1961).
45. А. И. Захаркин, В. В. Гавриленко. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 1, 173 (1962).
46. W. Gerrard, M. Lappert, J. Wallis. J. Chem. Soc., 2178 (1960).
47. В. И. Михеева, Е. М. Фадеева. «Ж. неорганич. хим.», 1, 894 (1956).
48. N. Greenwood, K. Wade. J. Chem. Soc., 1130 (1960).
49. Е. М. Шварц, А. Ф. Иевибнш. «Ж. неорганич. хим.», 5, 1676 (1960).
50. J. Goubeau, H. Schneider. Chem. Ber., 94, 816 (1961).
51. E. Evers и др. J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 239 (1960).
52. J. Shapiro, H. Wiess. J. Am. Chem. Soc., 75, 1753 (1953).
53. H. Brown, H. Schlesinger и др. J. Am. Chem. Soc., 75, 192 (1953).
54. И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая. «Ж. общ. хим.», 22, 41 (1952).
55. A. Rosenheim, P. Woge. Z. anorg. Chem., 15, 292 (1897).
56. G. Mitra. J. Indian. Chem. Soc., 34, 728 (1957).
57. Z. Krasnec, Krätsmar-Smogrovič. Pivoda, Chem. Zvesti., 11, 575 (1957).
58. G. Mitra, Ray. J. Indian. Chem. Soc., 30, 543 (1953).
59. В. И. Кумов, З. А. Битовт, А. С. Песис. «Ж. неорганич. хим.», 3, 1181 (1958).
60. Ghosh, Mitra, Ray. J. Indian. Chem. Soc., 30, 221 (1953).
61. W. Ball, H. Abram. J. Chem. Soc., 103, 2110 (1913).
62. A. Rosenheim. Z. anorg. Chem., 20, 308 (1899).
63. F. Allan, T. Phillips. J. Am. Chem. Soc., 25, 729 (1903).
64. H. Helmholt. Z. anorg. Chem., 3, 129 (1893).
65. N. Dutt, F. Bose. J. Ind. Chem. Soc., 30, 431 (1953).
66. O. Hauser. Z. anorg. Chem., 35, 1 (1903).
67. E. Schüler. Lieb. Ann., A, 87, 34 (1853).
68. Kwasnik. Arch. Pharm., 4 (1891).
69. A. Werner. Z. anorg. Chem., 21, 210 (1899).
70. R. Varet. Bull. Soc. Chim., [3], 5, 843 (1891).
71. A. Souchay, E. Zenssen. Lieb. Ann., 103, 317 (1857).
72. A. Werner, P. Ferehland. Z. anorg. Chem., 15, 1 (1897).
73. W. Biltz. Z. anorg. Chem., 170, 161 (1928).
74. G. Vortman, C. Padberg. Ber., 22, 2637 (1889).

75. F. Ephraim. Ber., 45, 1322 (1912).
76. А. К. Киракосян. «Ж. неорганич. хим.», 5, 1806 (1960).
77. R. Varet. Ann. Chim. Phys., [7], 10, 5 (1897).
78. V. Kohlschütter. Ber., 35, 483 (1902).
79. H. Grossmann. Z. anorg. Chem., 37, 407 (1903).
80. Scholder, Staufenbiel. Z. anorg. Chem., 247, 259 (1941).
81. М. К. Алявня, Л. М. Зайцев. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1599 (1961).
82. Н. И. Лобанов. «Ж. неорганич. хим.», 5, 842 (1960).
83. P. Spasiciu dr. An. Univ. Parhon. Buc. Ser. Stiint. Natur., № 19, 43 (1958).
84. В. А. Головня, Л. А. Кох, С. К. Сокол. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1552 (1961).
85. U. Alvasi. Gazz. Chim. ital., 31 (11), 289 (1901).
86. В. А. Головня, Л. А. Кох. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1774 (1961).
87. Н. И. Лобанов. «Ж. неорганич. хим.», 5, 565 (1960).
88. R. Salvadori. Gazz. Chim. ital., 40, (11), 9 (1910).
89. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 2, 279 (1892).
90. S. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 5, 147 (1894).
91. A. Werner. Z. anorg. Chem., 14, 28 (1897).
92. A. Werner. Ber., 39, 2673 (1906).
93. A. Werner. Z. anorg. Chem., 15, 143 (1897).
94. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 11, 2 (1896).
95. E. Biilmann. Z. anal. Chem., 39, 284 (1900).
96. Scholder, Felsenstein. Z. anorg. Chem., 216, 159 (1933).
97. A. Rosenheim, V. Meyer. Z. anorg. Chem., 49, 21 (1906).
98. M. Nardelli, L. Gavalca, A. Braibanti. Gazz. Chim. ital., 86, 867 (1956).
99. И. П. Рязанов, В. П. Мнлин. «Уч. зап. Саратовск. ун-та», 34, 200 (1954).
100. S. Jørgensen. J. prakt. Chem., 30, 2 (1884).
101. P. Pfeiffer. Ber., 37, 4277 (1904).
102. A. Hantzsch, E. Torke. Z. anorg. Chem., 209, 78 (1932).
103. A. Werner, J. Halban. Ber., 39, 2668 (1906).
104. O. Christensen. J. prakt. Chem., 23, 26 (1881).
105. S. Jørgensen. J. prakt. Chem., 20, 105 (1879); O. Christensen. Z. anorg. Chem., 4, 229 (1893).
106. P. Pfeiffer. Ber. 40, 3126 (1907).
107. P. Pfeiffer, M. Tildner. Z. anorg. Chem., 55, 361 (1907).
108. P. Pfeiffer, Basci. Ber., 38, 3592 (1905).
109. P. Pfeiffer, P. Koch. Ber., 37, 4255 (1904).
110. P. Pfeiffer. Ber., 33, 2686 (1900).
111. A. Werner. Ber., 39, 2656 (1906).
112. N. Bjerrum. Ber., 40, 2917 (1907).
113. O. Nordenskjöld. Z. anorg. Chem., 1, 126 (1892).
114. A. Werner, J. Klein. Ber., 35, 283, 289 (1902).
115. P. Pfeiffer. Z. anorg. Chem., 31, 401 (1902).
116. H. Schläfer, O. Klind. Z. anorg. Chem., 302, 1 (1959).
117. F. Crusier, E. Miller. J. Amer. Chem. Soc., 28, 1133 (1906).
118. J. Roesler. Lieb. Ann., 141, 185 (1867).
119. K. Issleib, H. Fröhlich. Z. anorg. Chem., 298, 84 (1959).
120. Scholder, Patsen. Z. anorg. Chem., 220, 411 (1934).
121. H. Behrehs, W. Haas. Chem. Ber., 94, 320 (1961).
122. W. Biltz, W. Stollenwerk. Z. anorg. Chem., 119, 97 (1921).
123. V. Kohlschütter. Ber., 36, 1151 (1903).
124. A. Rosenheim, W. Löwenstam. Z. anorg. Chem., 34, 62 (1903).
125. A. Rosenheim, S. Steihänsler. Z. anorg. Chem., 25, 103 (1900).
126. Th. W. Richards, B. Merigold. Z. anorg. Chem., 17, 250 (1898).
127. A. Werner. Z. anorg. Chem., 21, 201 (1899).

128. P. Pfeiffer, V. Pimmer. *Z. anorg. Chem.*, 48, 104 (1906).
129. P. Sabateir. *C. r.*, 106, 1724 (1888).
130. Scholder, Felsenstein. *Z. anorg. Chem.*, 216, 159 (1933).
131. Th. W. Richards. *Ber.*, 23, 3790 (1890).
132. В. В. Зеленцов, И. А. Савич, В. Б. Евдокимов. Научн. докл. высшей школы (химия и химтехнология), № 3, 465 (1958).
133. S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2372 (1956).
134. М. Е. Цимблер. «Укр. хим. ж.», 19, 282 (1953).
135. Grossmann, Hünseler. *Z. anorg. Chem.*, 46, 370 (1905).
136. F. Hölzl, K. Rokitsansky. *Monatsh.*, 56, 82 (1930).
137. H. Grossmann. *Z. anorg. Chem.*, 37, 439 (1903).
138. Jander. *Jahr. Kolloid, Beihefte*, 43, 323, 305 (1936). Химия координационных соединений. Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 385.
139. Manchof. *Ber.*, 47, 1601 (1914).
140. Weinland, Dierp. *Z. anorg. Chem.*, 117, 59 (1921).
141. J. Eder, E. Valenta. *Monatsh.*, 1, 763 (1880).
142. W. Palmäer. *Z. anorg. Chem.*, 10, 320 (1895); 13, 211 (1897); *Ber.*, 22, 15 (1889).
143. A. Werner, Vries. *Lieb. Ann.*, 364, 77 (1908).
144. В. В. Лебединский, Н. А. Балицкая. «Изв. сектора платины», 15, 13 (1938).
145. В. В. Лебединский, З. М. Новоженюк. «Изв. сектора платины», 30, 106 (1955).
146. Н. К. Пшеницын, С. Е. Красиков. «Изв. ин-та платины», 11, 17 (1933).
147. C. Claus. *J. prakt. Chem.*, 42, 359 (1847).
148. В. В. Лебединский, М. М. Гурин. «Докл. АН СССР», 33, 241 (1941); 40, 368 (1943).
149. В. В. Лебединский, З. М. Новоженюк. «Изв. сектора платины», 29, 66 (1955).
150. В. В. Лебединский, И. А. Федоров. «Изв. сектора платины», 15, 27 (1938).
151. W. Hieber, R. Nast. *Z. anorg. Chem.*, 272, 32 (1953).
152. B. Weinland, P. Dinkelacker. *Z. anorg. Chem.*, 60, 173 (1908).
153. G. Cartlandge, W. Ericks. *J. Amer. Soc.*, 58, 2061 (1936).
154. E. Fischer, R. Iira. *Z. Naturforsch*, IX, 96, 618 (1954).
155. H. Grossmann. *Z. anorg. Chem.*, 37, 439 (1903).
156. A. Souchay, E. Lenssen. *Lieb. Ann.*, 102, 46 (1857).
157. R. Nast, H. Griesshammer. *Z. anorg. Chem.*, 293, 325 (1958).
158. R. Nast, H. Griesshammer. *Chem. Ber.*, 90, 1318 (1957).
159. G. Jander, F. Busch. *Z. anorg. Chem.*, 187, 173 (1930).
160. A. Rosenheim, Braun. *Z. anorg. Chem.*, 46, 320 (1905).
161. R. Weinland, W. Knoll. *Z. anorg. Chem.*, 44, 81 (1905).
162. Hahn, Putter. *Z. anorg. Chem.*, 120, 71 (1922).
163. H. Baker. *Lieb. Ann.*, 202, 229 (1886).
164. R. Weinland, L. Storz. *Z. anorg. Chem.*, 54, 223 (1907).
165. F. Russ. *Z. anorg. Chem.*, 31, 42 (1902).
166. A. Werner. *Z. anorg. Chem.*, 21, 210 (1899).
167. F. Blau. *Monatsh.*, 19, 678 (1898).
168. J. Berzelius. *Ann. Phys.*, 1, 198 (1824).
169. А. В. Бабаева, Ян Вэй-Да. «Ж. неорганич. хим.», 5, 2735 (1960).
170. M. Nardelli. *Gazz. Chim., ital.*, 86, 867, 942 (1956).
171. G. Walter. *Ber.*, 64, 1087 (1931).
172. Ulenhuth. *Lieb. Ann.*, 382, 307 (1889).
173. А. В. Бабаева, И. Е. Буколов. «Изв. сектора платины», 31, 67 (1955).
174. H. Franzen, O. Mayer. *Z. anorg. Chem.*, 60, 261 (1908).
175. F. Ephraim. *Ber.*, 51, 644 (1918).

176. R. Nast, H. Roos. *Z. anorg. Chem.*, **272**, 242 (1953).
177. W. Hieber, E. Fischer, E. Böckly. *Z. anorg. Chem.*, **269**, 308 (1952).
178. W. Biltz, W. Martin. *Z. anorg. Chem.*, **124**, 230 (1922).
179. M. Reis. *Ber.*, **14**, 1174 (1881).
180. G. Spacu, M. Brezeanu. *Rev. Chim.*, (RPR), **2**, 27 (1957), РЖХим., 1961.
181. A. Simon. *Z. anorg. Chem.*, **177**, 109 (1929).
182. Scholder, Patsch. *Z. anorg. Chem.*, **217**, 214 (1934).
183. А. Д. Гельман. «Изв. сектора платины», **17**, 5 (1940).
184. В. И. Горемыкин, А. А. Гладышевская. «Изв. сектора платины», **17**, 55 (1940).
185. В. И. Горемыкин, К. А. Гладышевская. Там же, стр. 67
186. В. И. Горемыкин. Там же, стр. 75.
187. М. И. Иванова. «Ж. неорганич. хим.», **6**, 1534 (1961).
188. А. Д. Гельман. «Изв. сектора платины», **18**, 50 (1945).
189. F. Mylius. *Ber.*, **24**, 2424 (1891).
190. А. Д. Гельман, З. П. Максимова. «Изв. сектора платины», **18**, 61 (1945).
191. Д. И. Рябчиков. «Изв. сектора платины», **21**, 74 (1948).
192. A. Wernер. *Z. anorg. Chem.*, **15**, 123 (1897).
193. И. И. Черняев, А. М. Рубинштейн. «Изв. ин-та платины», **12**, 103 (1935).
194. В. А. Головня, О. М. Иванова. «Ж. неорганич. хим.», **3**, 1397 (1958).
195. И. И. Черняев, Н. Н. Красовский. «Ж. неорганич. хим.», **5**, 39 (1960).
196. И. И. Черняев, П. Н. Адрионова. «Изв. сектора платины», **23**, 9 (1949).
197. А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашова, Л. Н. Эссен. «Изв. сектора платины», **24**, 60 (1949).
198. И. И. Черняев, Г. С. Муравейская. «Ж. неорганич. хим.», **2**, 536 (1957).
199. Мяо Цин-Шэн, В. Г. Тронеv. «Ж. неорганич. хим.», **5**, 861 (1960).
200. S. Jørgensen. *J. prakt. Chem.*, [2], **44**, 50 (1891).
201. C. Claus. «Изв. ин-та платины», **6**, 365 (1928).
202. В. В. Лебединский, Е. В. Шендерецкая. «Изв. сектора платины», **18**, 19 (1945).
203. В. В. Лебединский, Е. В. Шендерецкая. «Изв. сектора платины», **30**, 99 (1955).
204. J. Meyer, H. Kienitz. *Z. anorg. Chem.*, **242**, 281 (1939).
205. W. Manchot, H. Schmidt. *Z. anorg. Chem.*, **216**, 101 (1934).
206. J. M. Fletcher и др. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 378 (1956).
207. G. W. A. Fowles, D. Nicholls. *J. Chem. Soc.*, **3**, 990 (1959).
208. J. Bye, W. Haegi. *C. r.*, **236**, 381 (1953).
209. R. Meyer. *Z. anorg. Chem.*, **24**, 321 (1900).
210. J. Pratt. *Z. anorg. Chem.*, **9**, 19 (1895).
211. В. А. Головня, И. В. Прокофьева. «Изв. сектора платины», **27**, 65 (1952).
212. М. С. Новаковский, А. П. Рязанцева. *Тр. хим. ф-та ХГУ*, **11**, 89 (1954).
213. T. Erhram, E. Boll. *Ber.*, **48**, 638 (1915).
214. Kwasnik. *Arch. Pharm.*, **229**, 569 (1891).
215. G. A. Kayser. *Ann. Physik.*, **60**, 140 (1843).
216. E. Berglund. *Ber.*, **7**, 470 (1874).
217. Scholder, Weber. *Z. anorg. Chem.*, **215**, 355 (1933); Scholder, Hendrich. *Ibid.*, **241**, 76 (1939).
218. К. Н. Семененко, Г. М. Курдюмов. «Вестн. МГУ, химия», **2**, 207 (1958).



219. Ф. С. Шпилев. «Ж. органич. хим.», 9, 14, 1286 (1939).
220. А. А. Гринберг. «Изв. ин-та платины», 11, 95 (1933).
221. Krauss, Brodtkorb. Z. anorg. Chem., 165, 73 (1927).
222. J. Bellucci, P. de Cesaris. Gazz. Chim. ital., 38, 612 (1908).
223. Pfeiffer. Ber., 39, 1879 (1906); 37, 4255 (1907).
224. Jörgensen. J. prakt. Chem., 20, 20 (1879); 25, 321 (1882).
225. Weinland. Z. anorg. Chem., 67, 167 (1910).
226. Jörgensen. J. prakt. Chem., 30, 6 (1884).
227. Jörgensen. J. prakt. Chem., 25, 83, 398 (1882).
228. Jörgensen. J. prakt. Chem., 23, 237 (1881).
229. Werner. Ber., 40, 272, 4117, 4426 (1907).
230. Grossmann. Ber., 37, 559 (1904).
231. Jörgensen. Z. anorg. Chem., 11 (1898).
232. Weinland. Arch. d. Pharm., 254, 521 (1914).
233. Weinland. Z. anorg. Chem., 22, 307 (1901).
234. Werner. Ber., 34, 1744 (1901).
235. Jörgensen. J. prakt. Chem., 23, 237 (1881).
236. Jörgensen. J. prakt. Chem., 31, 51 (1885).
237. Nilson. J. prakt. Chem., 16, 241 (1877).
238. Jörgensen. Z. anorg. Chem., 5, 147 (1894).
239. А. Г. Елищур. «Ж. общ. хим.», 10, 1981 (1940); «Изв. сектора платины», 22, 149 (1948).
240. R. Frank, H. A. Droll. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 9, 3110 (1970).
241. Д. И. Рябчиков, В. Г. Сильниченко. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 4, 364 (1949).
242. R. Hoppe, R. Homann. Naturwissenschaften, 53, 19, 501 (1966).
243. A. Owczarek, R. Soloniewicz. Roczn. Chem., 44, 1, 29 (1970).
244. А. С. Беренблюм, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 9, 2159 (1970).
245. Эберхард Хойер, В. В. Скопенко. «Ж. неорганич. хим.», 11, 4, 803 (1966).
246. S. Tabak, M. Molina. Tetrahedron Lett., 11, 813 (1970).
247. H. Selig, N. Aminadav. Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 6, 6, 595 (1970).
248. D. Negoiu, L. M. Baloiu. Z. anorg. Chem., 374, 1, 105 (1970).
249. G. Bergerhoff. Z. anorg. Chem., 327, 3—4, 139 (1964).
250. H. Schäfer. Z. anorg. Chem., 250, 127 (1946).
251. J. Le Rou, S. Aleonard. Mater. Res. Bull., 5, 6, 409 (1970).
252. A. K. Baral, H. K. Saha, N. Ray. J. Indian Chem. Soc., 45, 1, 90 (1968).
253. G. E. Coates, A. H. Fishurck. J. Chem. Soc., A, 7, 1199 (1967).
254. С. В. Тронеv, А. А. Желнов, Г. Ф. Гаврилин. «Ж. общ. хим.», 37, 3, 576 (1967).
255. А. М. Фолуб, В. В. Скопенко, А. Жумабаев. «Ж. неорганич. хим.», 14, 11, 2995 (1965).
256. В. В. Скопенко, А. Жумабаев. «Укр. хим. ж.», 35, 4, 428 (1969).
257. А. Сугански. Roczn. chem., 41, 1635 (1967).
258. А. И. Бусев, Н. В. Шведова, В. К. Акимов, Э. Г. Фурсова. «Ж. аналитич. хим.», 24, 1833 (1969).
259. М. Н. Khundkar, Z. Iqbal. Z. anorg. Chem., 327, 1, 93 (1964).
260. М. К. Алявия, З. М. Теплякова. «Ж. неорганич. хим.», 10, 11, 2504 (1965).
261. М. К. Алявия, А. Н. Зуева. «Ж. неорганич. хим.», 16, 7, 1787 (1971).
262. М. К. Алявия, А. Н. Зуева. «Ж. неорганич. хим.», 16, 7, 2022 (1971).
263. С. Ф. Бобок, И. А. Кондрашов. «Ж. неорганич. хим.», 10, 7, 1642 (1965).
264. Л. И. Чудинова. «Ж. неорганич. хим.», 13, 3, 687 (1968).

265. R. J. Berni, R. R. Benerito, W. M. Ayres, H. B. Jonassen. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 807 (1963).
266. G. Monier. *Ann. chem.*, 2, 14 (1957).
267. Г. А. Селиванова, Т. Н. Кудрявцев. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 2129 (1970).
268. А. Н. Сергеева, Л. А. Киселева. «Укр. хим.», 36, 5, 435 (1970).
269. I. S. Ahuja, P. Rastogi. *Inorg. and Nucl. Chem.*, 32, 4, 1381 (1970).
270. В. Н. Евреев, Г. А. Котляр. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 2176 (1970).
271. H. Zey, H. Winkler. *Ber.*, 42, 3899 (1909); 45, 373, 376 (1912).
272. F. Ray. *J. Chem. Soc.*, 39, 551 (1906).
273. K. A. Hofmann, O. Burger. *Ber.*, 40, 3298 (1907).
274. I. P. C. Sinha, R. C. Ray. *J. Indian Chem. Soc.*, 20, 32 (1943).
275. E. Uhlig, H. Schön. *Z. anorg. Chem.*, 316, 25 (1962).
276. A. Werner, H. Gröger. *Z. anorg. Chem.*, 16, 398 (1898).
277. P. R. Ray. *J. Indian Chem. Soc.*, 4, 64 (1927).
278. А. В. Бабаева, И. В. Барановский. «Ж. неорганич. хим.», 7, 783 (1962).
279. F. Hahn. *Z. anorg. Chem.*, 150, 126 (1926).
280. А. В. Бабаева, И. В. Барановский. «Ж. неорганич. хим.», 6, 1786 (1961).
281. Л. Б. Нателис, А. Ф. Иевиньш. «Уч. зап. Латв. гос. ун-та», IX, 35 (1956).
282. Л. И. Чудинова. «Ж. неорганич. хим.», 12, 9, 2424 (1967).
283. H. Sibert. *Z. anorg. Chem.*, 327, 63 (1964).
284. S. M. Jorgensen. *Z. anorg. Chem.*, 2, 281 (1892).
285. В. В. Удовенко, А. Н. Гарасенкова. «Ж. неорганич. хим.», 12, 1235 (1967); 11, 2066 (1966).
286. В. В. Удовенко, В. Н. Евреев. «Изв. вузов, Хим. и химич. технология», 6, 179 (1963).
287. В. В. Удовенко, В. Н. Евреев. «Изв. вузов, Хим. и химич. технология», 6, 183 (1963).
288. В. В. Удовенко, В. Н. Евреев. «Изв. вузов, Хим. и химич. технология», 6, 11 (1963).
289. В. В. Удовенко, В. Н. Евреев. «Изв. вузов, Хим. и химич. технология», 6, 8, (1963).
290. Sacco Adriano, Rossi Michall, Nobill Cosimo Francesco. *Ann. chimica*, 57, 5, 499 (1967).
291. Д. М. Паладе, Т. Н. Волох. «Ж. неорганич. хим.», 15, 3, 885 (1970).
292. В. B. Hagel, Z. F. Druding. *Inorg. Chem.*, 9, 6, 1496 (1970).
293. Th. Kruck, W. Lang. *Angew. Chem.*, 79, 10, 174 (1967).
294. F. Monacelli, G. Mattogno, D. Gattegno, M. Maltese. *Inorg. Chem.*, 9, 3, 686 (1970).
295. Long Thomas Veach, Herlinger Albert, W. Epstein Earl F., Bernal Ivan. *Inorg. Chem.*, 9, 3, 459 (1970).
296. Bennett Lavry E. *Inorg. Chem.*, 9, 8, 1941 (1970).
297. O. Schmitz—Dumont, Hadiwirjatmo Rachman S. Z. *anorg. Chem.*, 374, 1, 35 (1970).
298. R. Bratchley, M. Green. *Chem. and Ind.*, 28, 926 (1970).
299. B. J. Balahura, R. B. Jordan. *Inorg. Chem.*, 9, 6, 1567 (1970).
300. О. С. Коноваленко, Н. И. Лобанов, Л. С. Водичар. «Ж. неорганич. хим.», 15, 9, 2572 (1970).
301. Г. М. Панченков, А. И. Коростелева. «Ж. неорганич. хим.», 15, 9, 2573 (1970).
302. B. Adell. *Z. anorg. Chem.*, 252, 272 (1944); 271, 49 (1953).

303. A. Werner, I. V. Holban. Ber., 39, 2668 (1906).
304. E. A. V. Ebsworth, C. S. Garner, D. A. House, R. G. Hughes. Inorg. and Nucl. Chem., Lett, 3, 2, 61 (1967).
305. P. Pfeiffer, R. Prade, R. Stern. Z. anorg. Chem., 58, 228 (1908); F. Woldbye. Acta Chem. Scand., 12, 1079 (1958).
306. K. R. A. Tehrmann, C. S. Garner. J. Amer. Chem. Soc., 83, 1276 (1961).
307. Gmelin. 52C, 179, 280 (1965). Цит. по D. A. House, C. S. Garner. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 3, 904 (1966).
308. Chem. Abstr., 55, 4226 (1961).
309. D. J. Macdonald, C. S. Garner. J. Amer. Chem. Soc., 83, 4152 (1911).
310. D. C. Olson, C. S. Garner. Inorg. Chem., 2, 558 (1963).
311. P. Pfeiffer. Z. anorg. Chem., 56, 279 (1908).
312. I. M. Veigel, C. S. Garner. Inorg. Chem., 4, 1569 (1965).
313. D. A. House, C. S. Garner. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 3, 904 (1966).
314. W. P. Griffith, J. Lewis, G. N. Wilkinson. J. Chem. Soc., 872 (1959).
315. И. Л. Багбанлы, М. В. Ширай, Н. Н. Маков. «Докл. АН Азерб. ССР», 26, 2, 41 (1970).
316. Vaughn J. W., Dejovine J. M., Seiler Gary J. Inorg. Chem., 9, 3, 684 (1970).
317. D. Banerjee, J. Roy, S. Sarker. Indian J. Chem., 8, 4, 372 (1970).
318. W. Hieber, E. Leuy. Z. anorg. Chem., 219, 225 (1934).
319. А. Н. Сергеева, Л. И. Павленко. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 2085 (1970).
320. C. Smeets. Chem. Abstr., 31, 1815 (1937).
321. G. Vicentini, M. Perrier, E. Giesbrecht. Chem. Ber., 94, 1153 (1961).
322. G. Monier. Ann. Chem., 2, 14 (1957).
323. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян. «Ж. неорганич. хим.», 10, 7, 1751 (1965).
324. Kawaduchi Shinichi. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 5, 1171 (1967).
325. Bernard Maurice, Busnot Annie, Decker Nicole. Bull. soc. chim. France, XXIII, 5, 1739 (1970).
326. Narain Gopal. Current Sci, 35, 12, 307 (1966).
327. Narain Gopal. Austral J. Chem., 19, 9, 1745 (1966).
328. Singh Harkanwal. Indian J. Appl. Chem., 32, 6, 390 (1969).
329. G. F. Hüttig. Z. anorg. Chem., 114, 107 (1920).
330. R. C. Dobbie, D. Whittaker. Chem. Commun., 13, 796 (1970).
331. G. D. Ascenzo, W. W. Wendlandt. J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 7, 2431 (1970).
332. Siftar joze, Peter Bukoves. Monatch Chem., 101, 4, 1184 (1970).
333. А. М. Голуб, Фам Ван Ча. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 2071 (1970).
334. L. Kolditz, H. Preiss. Z. anorg. Chem., 325, 252 (1963).
335. Л. И. Захаркин, Л. С. Подвисоцкая. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 3, 681 (1968).
336. S. C. Yain, R. Rivest. Inorg. Chim. acta Revs, 4, 2, 291 (1970).
337. H. J. Emaleus, J. M. Shreeve, P. M. Spaziant. J. Chem. Soc., A, 3, 431 (1969).
338. S. J. Patel, D. B. Sowerby, D. G. Tuck. J. Chem. Soc., A, 7, 1187 (1967).
339. А. Н. Кочетова, О. Н. Пиларов. «Ж. неорганич. хим.», 11, 6, 1239 (1966).

340. И. Б. Барановский, А. В. Бабаева. «Ж. неорганич. хим.», 13, 5, 1377 (1968).
341. Синтез комплексных соединений платиновой группы (справочник). М., изд-во «Наука», 1964.
342. Ю. Н. Кукушкин, М. С. Соболев. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 2297 (1970).
343. И. Б. Барановский, Г. С. Коваленко, А. В. Бабаева. «Ж. неорганич. хим.», 15, 4, 954 (1970).
344. В. Е. Манн. С. Masters, B. L. Shaw. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 7, 2195 (1971).
345. F. C. McCoy, R. P. Reinhard, H. V. Hess. Chem. and Ind., 16, 531 (1970).
346. Л. П. Березина, А. И. Позигун. «Ж. неорганич. хим.», 12, 11, 3087 (1967).
347. R. Peacock. J. Chem. Soc., 4684 (1957).
348. A. Rest. J. Chem. Communs, 6, 345 (1970).
349. A. E. McCarthy. J. Chem. Soc., A, 9, 1379 (1970).
350. H. Z. Schläfer, K. Christ. Z. anorg. Chem., 349, 289 (1967).
351. B. F. G. Johnson. J. Chem. Soc., A, 3, 475 (1967).
352. W. P. Criffith, T. D. Wickins. J. Chem. Soc., A, 4, 590 (1967).
353. Jesowske, Trzabiatowska Boguslava, Rudolf Mikolaj. Roczn. Chem., 44, 4, 745 (1970).
354. G. Oskar, W. Gebhard, K. Bernt. Angew Chem., 82, 639 (1970).
355. K. M. Sharma, S. K. Anand, R. K. Multani, B. D. Jain. J. Organometal Chem., 22, 3, 685 (1970).
356. M. C. Steele, R. J. Irving. Australian J. Chem., 10, 490 (1957).
357. I. Maas, I. Sand. Ber., 41, 1506 (1908).
358. A. Chilesotti, Z. Electrochem., 12, 146, 164 (1906).
359. K. Christ, H. L. Schlaffer. Z. anorg. Chem., 334, 1 (1964).
360. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов. «Докл. АН СССР», 136, 3, 621 (1961).
361. Н. В. Улько, В. А. Гречихина. «Вісн. Київськ. ун-ту, серія хім.», 11, 33 (1970).
362. Fowber John R., Kleinberg Jacob. Inorg. Chem., 9, 5, 1005 (1970).
363. C. Djordjevic Vatrovic V. J. Less-Common Metals, 21, 3, 325 (1970).
364. V. M. Bhatnagar. J. Indian Chem. Soc., 39, 143 (1962); V. M. Bhatnagar, S. Tujiwara. Chem. Ind. (London), 1471 (1962).
365. M. Prost, H. Charcosset, J. Robin. C. R. Acad. Sci., C 267, № 15, 888 (1968).
366. L. R. Nylander, S. F. Pavkovic. Inorg. Chem., 9, 8, 1959 (1970).
367. В. И. Рауткина. Труды Дагестанск. с.-х. ин-та, 20, 1, 130 (1969).
368. И. И. Калининченко, А. А. Малых. «Докл. АН СССР», 174, 5, 1098 (1967).
369. M. G. Miles, M. B. Hursthouse, A. G. Robinson. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 7, 2015 (1971).
370. Ю. Г. Бородько, Т. И. Козуб, Ю. П. Мягков. «Ж. физ. хим.», 44, 5, 1153 (1970).
371. F. L'Éplattenier, C. Pelichet. Helv. Chim. acta, 53, 5, 1091 (1970).
372. Paul Weinland. Z. anorg. Chem., 129, 243 (1923).
373. В. Ф. Воздвиженский, Ю. А. Кушников, В. С. Базалицка. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 2201 (1970).

374. И. А. Захарова, Т. А. Кукина, Т. С. Кулизаде, И. И. Моисеев, Г. Ю. Пек, М. А. Порай-Кошиц. «Ж. неорганич. хим.», 11, 2543 (1966).
375. С. В. Земсков, А. А. Опаловский, К. А. Григорова, И. М. Черемисина, Е. В. Соболев. «Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим.», 4, 2, 95 (1970).
376. С. П. Дерендяев. «Ж. неорганич. хим.», 3, 10, 2295 (1958).
377. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. Ф. Буданова. «Ж. неорганич. хим.», 11, 2519 (1966).
378. Н. Т. Ключников, Ф. И. Пара. «Ж. неорганич. хим.», 12, 5, 1219 (1967).
379. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. Ф. Буданова. «Ж. неорганич. хим.», 13, 5, 1365 (1968).
380. Z. Hesk. Z. Naturforsch., 256, 4, 428 (1970).
381. Х. И. Гильденгершель, С. И. Печенюк. «Ж. неорганич. хим.», 15, 6, 1576 (1970).
382. И. И. Черняев, В. С. Орлова. «Ж. неорганич. хим.», 12, 9, 2415 (1967).
383. А. Д. Гельман. «Докл. АН СССР», 23, 532 (1939).
384. Г. А. Шагисултанова. «Ж. неорганич. хим.», 6, 8, 1771 (1961).
385. Briscoe, Robinson, Rudre. J. Chem. Soc., 3218 (1931).
386. F. Krauss, H. Steinfield Ber., 64, 2552 (1931).
387. R. D. Peacock. J. Chem. Soc., 1291 (1956).
388. E. Enk. Ber., 64, 791 (1931).
389. R. Colton. Austral. J. Chem., 18, 4, 435 (1965).
390. Wajda Stanislaw, Jackowska Elzbieta. Roczn. chem., 44, 4, 735 (1970).
391. Л. И. Евтеев. «Ж. неорганич. хим.», 10, 11, 2573 (1965).
392. W. F. Jacob, B. Jczowska. Z. anorg. Chem., 220, 16 (1934).
393. Б. Н. Иванов-Эмин, Д. К. Чакрабарти, А. И. Ежов. «Ж. неорганич. хим.», 11, 6, 1374 (1966).
394. Д. К. Чакрабарти, Б. Н. Иванов-Эмин. «Ж. неорганич. хим.», 11, 6, 1379 (1966).
395. Б. Н. Иванов-Эмин, Д. К. Чакрабарти. «Ж. неорганич. хим.», 12, 9, 2429 (1967).
396. A. M. Brodic, G. Hilley, B. F. G. Johnson, J. Lewis. J. Organometal Chem., 24, 1, 201 (1970).
397. В. Ф. Тронеv, Г. К. Бабешкина, Л. И. Финогенова. «Ж. неорганич. хим.», 10, 11, 2484 (1965).
398. J. Meyer, H. Kienitz. Z. anorg. Chem., 242, 281 (1939).
399. A. G. Sharpe. J. Chem. Soc., 3444 (1950); E. Weise, W. Klemm. Z. anorg. Chem., 272, 211 (1953).
400. R. D. Peacock. J. Chem. Soc., 3291 (1955).
401. S. M. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 2, 279 (1892).
402. Н. К. Пшеницын, Л. Г. Сальская. Методы анализа платиновых металлов. Изд-во АН СССР, 1954.
403. M. Delerpine, M. Boussi. Bull. Soc. Chim., 23, 278 (1918).
404. E. Leidie. C. r., 129, 1249 (1899).
405. О. Е. Звягинцев. «Ж. русск. физ.-хим. о-ва», 58, 170 (1926).
406. M. Delerpine. Bull. Soc. Chim. Belg., 36, 108, 117 (1927).
407. P. Poulsen. C. r., 190, 639 (1930).
408. F. M. Jäger. Proc. Acad. Amsterdam, 37, 284 (1934).
409. В. В. Лебединский, Е. В. Шендерецкая. «Ж. неорганич. хим.», 2, 1768 (1957); В. В. Лебединский, Е. В. Шендерецкая, А. Г. Майорова. «Ж. прикл. хим.», 32, 928 (1959).
410. J. Ubaldini. Gazz. chim. ital., 78, 293 (1948).
411. E. Leide, A. Joly. C. r., 127, 104 (1898).
412. S. M. Jørgensen. J. prakt. Chem. (2), 44, 48, 63 (1891).

413. И. И. Черняев, Е. В. Шендерецкая, А. Г. Майорова, А. А. Корягина. «Ж. неорганич. хим.», 11, 2575 (1966).
414. G. Pannetier, A. Mbome, W. Ptatzer. J. Less—Common Metals, 22, 1, 61 (1970).
415. Bromhead John A., H. Taube. J. Amer. Chem. Soc., 91, 5, 126 (1969).
416. С. И. Гинсбург, М. И. Юзько, Т. А. Фомина. «Ж. неорганич. хим.», 11, 2554 (1966).
417. J. Chatt, A. B. Nikolsky, R. L. Richards, J. K. Sanders, J. E. Forgysson, J. L. Love. J. Chem. Soc., A, 9, 1479 (1970).
418. M. J. Cleare, W. P. Griffith. J. Chem. Soc., A, 7, 1117 (1970).
419. F. Bottomly. Can. J. Chem., 48, 2, 351 (1970).
420. A. A. Diamantis, G. J. Sparrow. J. Chem. Soc., D, 13, 819 (1970).
421. И. В. Прокофьева, А. Е. Буханова, О. Е. Звягинцев. «Ж. неорганич. хим.», 12, 11, 3090 (1967).
422. A. D. Allen, C. V. Senoff. Chem. Common, 621 (1965); A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu, C. V. Senoff. J. Amer. Chem. Soc., 89, 5595 (1967).
423. L. A. P. Kane—Maguire, P. S. Sheridan, F. Basolo, R. G. Pearson. J. Amer. Chem. Soc., 90, 5295 (1968).
424. F. M. Lever, A. R. Powell. J. Chem. Soc., A, 10, 1477 (1969).
425. H. L. Youmans. Inorg. Chem., 9, 3, 669 (1970).
426. A. E. Kruse, Angelici Robert J. J. Organometal Chem., 24, 1, 231 (1970).
427. Th. J. Meyer, J. B. Godwin, N. Winterton. Chem. Commun., 14, 872 (1970).
428. E. J. Brinkmann. Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 6, 4, 453 (1970).
429. Л. Н. Комиссарова, В. Г. Гулиа, А. И. Григорьева. «Ж. неорганич. хим.», 12, 8, 2072 (1967).
430. R. C. Vickery. J. Chem. Soc., 255 (1955).
431. F. Petru, F. Jost. Chem. Listy, 52 (82), 1645 (1958).
432. В. М. Шацкий, Л. Н. Комиссарова, Б. Н. Башков. «Ж. неорганич. хим.», 15, 4, 978 (1970); Б. Н. Иванов-Эмин, Л. Г. Коротаева, В. Г. Ремизов, А. И. Ежов. «Ж. неорганич. хим.», 11, 6, 511 (1966).
433. G. Schott, G. Henneberg. Z. anorg. Chem., 352, 36 (1967).
434. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Ю. Н. Анисимов, Е. Н. Юрьева. «Ж. неорганич. хим.», 14, 3172 (1969).
435. Г. Б. Сейфер, З. А. Макарова. «Ж. неорганич. хим.», 10, 7, 1755 (1965).
436. А. А. Эннан, Б. М. Кац. «Ж. неорганич. хим.», 15, 8, 261 (1970).
437. R. C. Aggarwal, R. C. Makhiya. Z. anorg. Chem., 349, 101 (1967).
438. Р. Г. Костяковский, А. К. Прокофьев, В. И. Гольданский, В. В. Хропов, В. Я. Рочев. «Изв. АН СССР, серия хим.», 2, 270 (1968).
439. M. Caseg, A. R. Mannig. Chem. Commun., 11, 674 (1970).
440. N. Brnicevic, C. Djordjevic. J. Less—Common Metals, 21, 4, 469 (1970).
441. B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, R. E. McCauley. Inorg. Chem., 9, 6, 1343 (1970).
442. A. J. Edwards. Nature, 200, 672 (1963).
443. Ю. Б. Герлит. Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Госхимиздат, 1958, стр. 183.
444. C. M. Nelson et al. J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954); J. Dalziel et al. J. Chem. Soc., 4012 (1958).

445. G. E. Boyd. J. Chem. Educ., 36, 3 (1959).
446. J. C. Hileman et al. J. Amer. Chem. Soc., 83, 2953 (1961).
447. I. M. Matthews. J. Amer. Chem. Soc., 20, 815 (1898).
448. В. А. Головня, А. К. Молодкин, В. Н. Твердохлебов. «Ж. неорганич. хим.», 12, 8, 2075 (1967); 12, 9, 2377 (1967).
449. А. М. Фолуб, В. А. Калибабчук. «Ж. неорганич. хим.», 12, 9, 2370 (1967).
450. Н. А. Скорняк, В. Н. Кумок, В. В. Серебренников. «Радиохимия», 9, 4, 515 (1967).
451. В. А. Головня, А. К. Молодкин, В. Н. Твердохлебов. «Ж. неорганич. хим.», 12, 10, 2729 (1967).
452. A. Rosenheim, V. Samter, J. Davidsohn. Z. anorg. Chem., 35, 435 (1902).
453. P. T. Cleve. Bull. Soc. chim., 60, 123 (1908).
454. A. Kolb. Z. anorg. Chem., 60, 123 (1908).
455. А. К. Молодкин, Г. А. Скотникова, О. М. Иванова. «Ж. неорганич. хим.», 10, 11, 2441 (1965).
456. A. Bräger. Acta phys.-chem. URSS, 10, 887 (1939).
457. A. Stähler. Ber., 38, 2626 (1905).
458. M. Zikmund, R. Foniok, A. Valent. Chem. Zvesti, 19, 11, 854 (1965).
459. R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, J. V. Kingsfon. Austral. J. Chem., 23, 3, 463 (1970).
460. K. Lascelles, R. A. Shelton. J. Less — Common Metals, 21, 2, 181 (1970).
461. Ю. А. Макашев. Автореф. канд. дисс., Л., 1962.
462. A. Faraglia, Z. Fiorani Roncucci, B. C. Z. Pere, Barbieri. Inorg. and Nucl. Chem. Lett, 2, 9, 277 (1966).
463. Г. В. Эллерт, В. В. Цапкина, Ю. Н. Михайлов, В. Г. Кузнецов. «Ж. неорганич. хим.», 10, 7, 1572 (1965).
464. J. Slivnik, B. Files, B. Zemva, M. Bohink. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 4, 1397 (1970).
465. H. Balton. Z. Chem. (2), 2, 356 (1866); H. Baker. J. Chem. Soc., 35, 760 (1879).
466. Л. Л. Зайцева, Л. В. Липис, В. В. Фомин, Н. Т. Чеботарев. «Ж. неорганич. хим.», 7, 7, 1538 (1962).
467. В. П. Марков, И. В. Цапкина. «Ж. неорганич. хим.», 7, 9, 2045 (1962); И. В. Цапкина, Г. В. Эллерт. «Ж. неорганич. хим.», 13, 5, 1393 (1968).
468. Р. Н. Щелоков, В. И. Беломестных. «Ж. неорганич. хим.», 13, 5, 1398 (1968).
469. К. М. Дунаева. «Ж. неорганич. хим.», 16, 2033 (1971).
470. B. F. G. Johnson. J. Chem. Soc., A, 3, 475 (1967).
471. U. Lange. J. Less — Common Metals, 21, 4, 472 (1970).
472. S. Herzog, K. Gustav. Z. anorg. Chem., 346, 150 (1966).
473. R. J. Kern. J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1105 (1962).
474. В. Н. Михеева, Н. Н. Мальцева, Л. С. Алексеева. «Ж. неорганич. хим.», 13, 5, 1303 (1968).
475. Я. К. Путнинь, А. Ф. Иевиньш. «Уч. зап. Латв. гос. ун-та», 9, 41 (1956).
476. H. J. Berthold, G. Groh. Z. anorg. Chem., 372, 3, 292 (1970).
477. J. W. Fowles, R. A. Walton. J. Less — Common Metals, 5, 510 (1963).
478. Л. М. Зайцев, Г. С. Бочкарев. «Ж. неорганич. хим.», 3, 10, 2261 (1958).
479. Л. Н. Шероков, Б. В. Птицын. «Ж. неорганич. хим.», 4, 367 (1959).
480. Л. М. Зайцев, Л. А. Поспелова, И. Г. Атанов, В. Н. Кокунова. «Ж. неорганич. хим.», 13, 5, 1317 (1968).

## НОМЕНКЛАТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В СССР принята с небольшими изменениями рациональная номенклатура координационных соединений, разработанная А. Вернером.

Название центрального иона составляют (за некоторым исключением) из корня латинского названия элемента и приставки, характеризующей валентность элемента:

а — для 1-валентного иона;	ан — для 5-валентного иона;
о — для 2-валентного иона;	он — для 6-валентного иона;
и — для 3-валентного иона;	ин — для 7-валентного иона;
е — для 4-валентного иона;	ен — для 8-валентного иона;

Название координационного соединения составляют в таком порядке.

## 1. Соединения с комплексным катионом

Сначала указывают внутрисферные кислотные остатки, к их названию прибавляют окончание «о»: хлоро, нитро, сульфо и т. д.

Если имеется несколько кислотных остатков, тогда перед их названием добавляют соответственно греческое числительное: ди, три, тетра и т. д. Затем указывают названия нейтральных молекул, входящих во внутреннюю сферу; последним среди таковых называют аммиак, если он, конечно, есть. Некоторые нейтральные молекулы сохраняют свое название: этилендиамин, пиридин, гидроксиламин и т. д; координированный аммиак называют аммин, а молекулы воды — акво.

После нейтральных молекул следует название центрального иона и, наконец, ионогенно связанных кислотных остатков, составляющих внешнюю сферу комплекса.

Примеры:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  — динитротетрамминкобальтихлорид;  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{En}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  — дихлоронитроэтилендиамминплатехлорид.

## 2. Соединения с комплексным анионом

Порядок составления наименований такой же, как и в приведенном случае, но только со следующим дополнением.

К названию центрального иона добавляют слог «ат», а название катиона, связанного с комплексным анионом, ставится в родительном падеже.

Примеры:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферриат калия;  
 $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  — тетраиосульфатоплатоат натрия.

## 3. Соединения, содержащие только внутреннюю сферу, — неэлектролиты

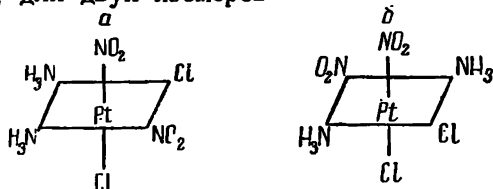
В этом случае наименование весьма упрощается, так как отпадает необходимость в приставках, указывающих на валентность центрального иона, а также на анионный характер комплексной частицы.

Пример:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлородиаммин-платина.

Приведенная номенклатура комплексных соединений не отражает геометрического расположения лигандов. Для отражения в названии не только состава, но и конфигурации соединения И. И. Черняев внес дополнения, которые сводятся в основном

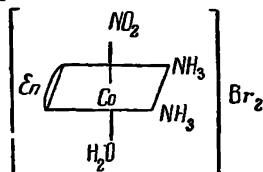


к обозначению лигандов, находящихся в транспозиции друг к другу. Так, для двух изомеров



предложены такие названия: а) амминхлороамминнитронитрохлороплатина и б) диамминнитрохлоронитрохлороплатина.

Если координирован симметричный циклический лиганд, то сначала называют циклообразующий лиганд, затем два ему противоположных и, в заключение, лиганд по вертикальной координате. Так, соединение



называется этилендиамминаминаквонитрокобальти бромид.

В 1960 г. обнародована новая номенклатура, предложенная международным союзом по теоретической и прикладной химии.

Основное отличие этой номенклатуры от приведенной нами вначале сводится к тому, что вместо приставки, характеризующей валентность центрального иона, в этом случае степень окисления обозначается римской цифрой в скобках после названия металла в катионных комплексах или после суффикса -ат- в анионных комплексах.

Греческие числительные ди, три, тетра и т. д. перед названием внутрисферных кислотных остатков добавляются и в этом случае, но только перед наименованием простых лигандов, а перед сложным наименованием (главным образом циклические соединения) употребляют приставки: бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и т. д.

Примеры:	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	— гексаамминкобальт (III) хлорид
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	— дихлоротетраамминплатина (IV) хлорид
	$[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4$	— дихлоро-бис-(этилендиамин) кобальт (III) сульфат
	$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]\text{J}_3$	— трис-(моноэтаноламин) кобальт (III) иодид
	$[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$	— трис-(этилендиамин) кобальт (III) хлорид
	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	— калия гексахлороплатинат (IV)
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	— калия гексацианоферрат (III)
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	— дихлородиамминплатина (II)
	$[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$	— тетракис фосфор (III) фторид никель (0).

Кроме приведенных наименований, в литературе сохранились исторически сложившиеся названия, связанные с именами исследователей, впервые получивших эти соединения, либо основанные на окраске солей.

**Примеры:**

Соль Дрекслея	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$
Соль Чугаева	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_3$
Соль первого основания Рейзе	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$
Соль Клеве	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_3] \text{Cl}$
Соль второго основания Рейзе	$1,3 [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$
Соль Пейроне	$1,2 [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$
Соль Цейзе	$\text{K}_2 [\text{PtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$
Первая соль Косса	$\text{K} \cdot [\text{PtNH}_3 \text{Cl}_3]$
Вторая соль Косса	$\text{K} [\text{PtNH}_3 \text{Cl}_5]$
Соль Магнуса	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$
Соль Гро	$1,6 [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$
Соль Вокелена	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] [\text{PdCl}_4]$
Соль Фишера	$\text{K}_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Соль Морланда	$\text{CN}_3\text{H}_6 [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 (\text{SCN})_4]$
Соль Эрдмана	$1,6\text{-K} [\text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4]$
Кроцео соль	$1,6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2] \text{NO}_3$
Флаво соль	$1,2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2] \text{NO}_3$
Празео соль	$1,6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}$
Виолео соль	$1,2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}$
Пурпурео соль	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$
Розео соль	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_3$
Лутео соль	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$

---

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адамовича метод 159, 175  
 Адденд 6, 20, 124, 161, 189  
 Аквокомплексы 5  
 Александра основание 56  
 Амидореакция 36  
 Аминокомплексы 5  
 Аммиак  
   — определение в комплексных соединениях 212  
 Анализ комплексных соединений 211  
 Бера закон 168  
 Бериллия комплексные соединения  
   — определение ступенчатых констант образования с ионом  $\text{NO}_3^-$  190  
 Бор  
   — гидроксофтороборные комплексы  
   — исследование спектров 49  
 Боровольфраматы кобальта и меди  
   — получение 103  
   — растворимость 103  
 Бьеррума метод 129, 176  
 Ванадий  
 Ванадия комплексные соединения  
   — комплексные соединения с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 182  
 Виолеохлорид 74  
 Синтез диацетилацетоната-дипиридил ванадия 89  
 Внешнесферные комплексные соединения 118  
 Внутриклеточные соединения 90  
   — синтез солей с трилоном Б 94  
 Вода  
   — определение в комплексных соединениях 212  
 Вортмана сульфат  
   — синтез 95  
 Вокелена соль 63  
 Воливые числа 43, 44  
 Галогены  
   — анализ в комплексных соединениях 211  
 Германовольфрамная кислота  
   — получение 106  
 Германомолибденовая кислота 107  
   — получение 107  
 Гетерополисоединения 103—107  
 Гибридизация орбит 39—40  
 Гидроксофтороборные комплексы  
   — структура 49  
 Гидразинсульфат  
   — восстановитель гексахлороплатата калия 53—54  
 Гро соль 227  
 Гюн метод  
   — определение магнитной восприимчивости 38  
 Дегидратация комплексных соединений  
   — метод исследования 22—25  
 Диамагнитная восприимчивость 43  
 Дипольный момент 29—30  
 Дисперсия вращения 35  
 Диэлектрическая проницаемость 29—30  
 Доля комплекса 119  
 Дрекслея соль 227  
 Жоба метод 168  
 Закомплексованность 119  
 Изомеризация комплексных соединений  
   — метод исследования 80, 81  
 Изомеризация транс  $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  в цис  $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  80  
 Кинетика изомеризации 81  
 Изомерия комплексных соединений 15—18  
 Ильковича уравнение 141  
 Инфракрасные спектры  
   — интерпретация 43, 46—47  
   — гексамминовых комплексов 48  
 Инфракрасные лучи  
   — источники получения 44  
 Иридия комплексные соединения  
   — исследование спектров поглощения 45  
   — синтез пентахлоромоноамминииридата аммония 64  
 Ионного обмена метод 186  
 Кадмия иодидные комплексы  
   — определения ступенчатых констант образования 135, 150  
   — моностамолиновые комплексы

- определение ступенчатых констант образования 156
- оксалатные комплексы
- определение состава и константы нестойкости 189
- Кислотноосновные свойства комплексных соединений 49—50
- Классификация структур комплексных соединений 28
- Клеве соль 227
- Кобальта комплексные соединения
  - исследование спектров поглощения 46, 179—181
  - определение состава и константы нестойкости с нитрозо-Р-солью 179
  - определение констант образования комплексов с бромид-ионом 184
  - растворимость ацидопентаминовых кобальтисолей 68
  - диацидотетрамминовых 72—73
  - синтез
  - аквопентамминкобальтихлорид 69
  - аквопентамминкобальтихлориддибромат 69
  - гексамминкобальтихлорид 64
  - гексамминкобальтидидионат 65
  - декамин- $\mu$ -пероксокобальтекобальтисульфат 97
  - динитродизтилендиамин
  - кобальтиполибромид 108
  - динитротетрамминкобальтиполибромид 108
  - дикобальтоктакарбонил 79
  - диороданодинитродиаминокобальтиат аммония
  - дихлоротетрапиридинкобальтигексахлороплатат 76
  - дихлоротетрамминкобальтихлорид 74—75
  - динитротетрамминкобальтинитрат 69
  - динитротетрамминкобальтихлорид 71
  - диацетатотетрамминкобальти перхлорат 71
  - дихлородизтилендиамминкобальтибромат 69
  - иодопентамминкобальтинитрат 68
  - иодопентамминкобальтихлорид 69
  - карбонатотетрамминкобальтисульфат 75
  - карбонатотетрамминкобальтиперхлорат 72
  - карбонатотетранитрокобальтиат натрия 78
  - октамин- $\mu$ -амино- $\mu$ -нитродикобальтинитрат 96
  - октамин- $\mu$ -амино-ол-дикобальтибромид 97
  - тетранитромонооксалатокобальтиат натрия 78
- тринитромонооксалатомоноамминкобальтиат натрия 77
- триэтилендиаминкобальтихлорид 66
- триэтилендиаминкобальтибромид 66
- триэтилендиаминкобальтиполибромид 108
- хлородироданотрипиридинкобальт 76
- хлоропентамминкобальтихлорид 67
- Колебания
  - валентные 47
  - деформационные 47
- Колебательные частоты аминокомплексов 48
- Комплексные соединения ионов кобальта и кадмия с диантипирилметаном 94
- «Комплексные галогениды рубидия и цезия 109
- Комплексообразование в неводных средах 193—195
- Константа нестойкости 120—122
- Координационные полиэдры в комплексных соединениях 26—29
- Косса соль 227
- Коттона эффект 36
- Кривая насыщения оптической плотности
  - метод исследования 172, 175
- Криоскопический метод определения молекулярных весов комплексных соединений 20—22
- Ледена метод 126
- Лиганд 14, 18, 35, 44, 46, 48, 49, 50, 119, 121, 126—129, 144
- Лутео соль 64, 227
- Магнитная восприимчивость 36—43
- Магнитные моменты 38
- Магния н кальция комплексы с трилоном Б
  - определение состава и константы нестойкости 165
- Магнуса соль 227
- Меди аланинат
  - получение 92
- Меди гликоколят 90—91
  - получение
- Меди сульфитные комплексы
  - определение ступенчатых констант нестойкости 155
- Меди пиридинатные комплексы
  - определение ступенчатых констант образования 183
- Метод наименьших квадратов 130
- Остромысленского — Жоба 168
- дифференциальных спектров 178
- Никеля комплексные соединения
  - синтез
  - гексамминникелобромид 82
  - гексатиомочевинаникелонитрат 82
  - тетраиомочевинаникелобромид 83

- дипиридиндитиомочевина никелхлорид 83
- Номенклатура комплексных соединений 225—227
- Обмен между координационным и свободным ионом в растворе 50
- Оптическое вращение 34
- Оптическая активность 35
- Оптическая плотность раствора 168
- Оптически деятельные комплексные соединения 34
  - рентгеноанализ 28
- Остромысленского — Жоба метод 168
- Палладия соединения
  - исследование спектров поглощения 45
  - синтез дихлородиамминпалладия 63
- Пейроне соль 55, 227
- Пентакарбонил железа
  - структура 49
- Пирометр Курнакова 23—24
- Платины соединения
  - исследование спектров поглощения 45
  - синтез
    - бромохлоронитроэтиламинаминпиридинплатехлорид 62
    - гексамминплатехлорид 57
    - гексафтороплатеат калия 61
    - дихлоротетранитроплатеат калия 60—61
    - тетраминплатохлорид 54
    - тетрафтороплатеат калия 52
    - тетрагидроксилламинплатогидрат 56
    - транс-дихлородиамминплатина 55
    - хлоропентаминплатехлорид 59
    - хлороэтиламинаминпиридинплатохлорид 56
    - цис-дихлородиамминплатина 55
- Плоскость поляризации света комплексных соединений
  - величина и знак вращения 36
- Положения максимумов полос поглощения для комплексных соединений платины 45
- Поляриметр 35
- Поляриметрия 34
- Полярографические измерения 138
- Потенциометрические измерения 132—135
- Потенциал полуволны 130, 131
- Правило Курнакова 19
- Правила Пейроне и Иергенсена 15
- Правило циклов Чугаева 14
- Призма Никола 34
- Принцип трансвращения 8—10
- Праеохлорид 75
- Радиоактивные индикаторы 186
- Растворители для определения молекулярных весов комплексных соединений 20—22
- Растворимости метод 158
- Рейзе соль 54, 227
- Рейнеке соль 84, 227
- Рентгеноструктурные исследования координационных соединений 25—29
- Рения комплексные соединения
  - гексахлороренат аммония 88
  - гексахлороренат пиридиния 89
  - гексахлороренат этилендиамина 89
  - комплексообразование рения (IV) с тиомочевинной в солянокислом растворе 192
- Рефракции координатные
  - сущность понятия 32
  - принцип расчета 33
  - двухвалентной платины 33
- Родия комплексные соединения
  - исследования спектров поглощения 45
  - синтез пентахлоромоноамминродиат аммония 63
- Рутения комплексные соединения
  - синтез оксалатонитрозорутениевой кислоты 62
- Ряд устойчивости комплексов 6—8
- Свинциодидный комплекс
  - определение состава и константы нестойкости 167, 134
- Свинец-тиосульфатные комплексы
  - определение констант нестойкости 166
- Свободная энтальпия диацидодиамминсоединений платины 55
- Связь водородная 29
- Серебро — иодидный комплекс
  - определение состава и константы нестойкости 132—133
- Силлена справочник 120
- Силовая постоянная 47
- Соединения многоядерные 95
- Спектрофотометрический метод 168
- Стереохимия комплексных соединений 15—18
- Таллия бромидные комплексы
  - определение ступенчатых констант нестойкости 137
- Таллия тиосульфатные комплексы
  - определение состава и констант нестойкости 153
- Таллия хлоридные комплексы
  - определение ступенчатых констант нестойкости 136
- Теплота образования 10—14
- Термическое разложение аммиакатов 10—12
- Термическая устойчивость координационных соединений 10—12
- Термохимический цикл 12

- Термографии метод 22  
 Тетрагетерополиокислоты с центральным атомом фосфора  
 — получение 104  
 Тетрабромфосфоранфторид  
 — получение 109  
 Тория комплексные соединения с торием  
 — определение состава и константы нестойкости 181  
 Триаланиновые производные хрома  
 — получение 93  
 Удельное вращение 35  
 Ультрафиолетовые спектры  
 — интерпретация 43—46  
 Ультрафиолетовые лучи  
 — природа полос абсорбции 44—45  
 Уравнение Девиса для расчета коэффициентов активности 121  
 Уравнение полярографической волны 141  
 Фардея метод определения магнитной восприимчивости 39  
 Фенилгидразин как криоскопический растворитель 20  
 Ферромагнитные вещества 37  
 Флавопитрат 69  
 Фосфорновольфрамовая кислота  
 — получение 104  
 Фроненуса прием расчета 191  
 Функция образования Бьеррума 119, 129  
 Хрома комплексные соединения  
 — получение 83  
 — аквоэритрохлорид хрома 99  
 — гидроксоэритрохлорид хрома 100  
 — гексароданохромат калия 84  
 — диамминодисалицилатохромат аммония 86  
 — дицидиоксиддиаквопиридинхромисульфат 86  
 — дицидиоксиддиаквопиридинхромнитрат 87  
 — дицидиоксиддиоксоаквопиридинхром 87  
 — моногидроксотриаквопиридинхромнироданид 87  
 — нитритэритрохлоридперхлорат хрома 100  
 — нормальный родохлорид хрома 98  
 — родохлорид хрома 101  
 — тетраглициддиолдихромисоль 102  
 — тетрароданоdiamмин хромовая кислота 86  
 — тетрародандиамминхромат аммония 84  
 — триэтилендиамминхромхлорид 83  
 — хлорэритрохлорид хрома 100  
 — эритрохлорид хрома 102  
 Цинка пиридинатные комплексы  
 — определение ступенчатых констант образования 153—154  
 Циклические группировки  
 — стабильность комплексных соединений 14—15  
 Циклические образования 49  
 Частота излучения 43  
 Чугаева соль 59  
 Эбуллиоскопический метод определения молекулярных весов комплексных соединений 20—22  
 Электропроводность растворов комплексных соединений 19  
 Электрод амальгамный 134  
 Электрод хлорсеребряный 136  
 Электрод бромсеребряный 137  
 Энергия стабилизации кристаллическим полем 6  
 Энтальпии изменения 55, 120  
 Энтропии изменения  
 — влияние на комплексобразование 12  
 Эрдмана соль 227

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр-

Предисловие ко второму изданию . . . . .	3
--	---

### Часть первая

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава I. Общие положения . . . . .	5
Теоретические основы синтеза координационных соединений . . . . .	5
§ 1. Предварительные замечания . . . . .	5
§ 2. Принцип транс-влияния . . . . .	8
§ 3. Термохимические данные . . . . .	9
§ 4. Правило циклов Чугаева . . . . .	14
§ 5. Правила Пейроне и Иергенсена . . . . .	15
§ 6. Изомерия комплексных соединений . . . . .	15
Исследование свойств координационных соединений . . . . .	19
§ 1. Предварительные исследования . . . . .	19
§ 2. Криоскопия и эбуллиоскопия . . . . .	20
§ 3. Термография . . . . .	22
§ 4. Рентгеноструктурные исследования . . . . .	25
§ 5. Определение диэлектрической постоянной . . . . .	29
§ 6. Рефрактометрия . . . . .	32
§ 7. Поляриметрия . . . . .	34
§ 8. Магнитные свойства комплексных соединений . . . . .	36
§ 9. Исследование спектров поглощения . . . . .	43
§ 10. Другие методы исследования . . . . .	49
Глава II. Прописи синтезов координационных соединений . . . . .	52
Обычные координационные соединения . . . . .	52
§ 1. Координационные соединения элементов платиновой группы . . . . .	52
§ 2. Координационные соединения кобальта . . . . .	64
§ 3. Координационные соединения никеля . . . . .	82
§ 4. Координационные соединения хрома . . . . .	83
§ 5. Координационные соединения других металло-ионов . . . . .	88
Внутрикомплексные соединения . . . . .	90
Многоядерные соединения . . . . .	95
Гетерополисоединения . . . . .	103
Полигалогениды . . . . .	108
Литература к первой части . . . . .	110

### Часть вторая

#### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Введение . . . . .	118
Глава I. Потенциометрический метод . . . . .	123
Сущность метода . . . . .	123
Случай образования единственного одноядерного комплекса . . . . .	124

Случай образования единственного многоядерного комплекса . . .	125
Случай ступенчатого комплексообразования . . .	126
§ 1. Метод Ледена . . .	126
§ 2. Метод Бьеррума [8] . . .	129
Примеры, задачи . . .	132
<b>Глава II. Полярографический метод . . .</b>	<b>138</b>
Сущность метода . . .	138
Случай образования единственного комплекса . . .	140
Случай ступенчатого комплексообразования . . .	144
§ 1. Метод Дефорда и Юма . . .	144
§ 2. Метод Яцимирского . . .	148
Примеры, задачи . . .	150
<b>Глава III. Метод растворимости . . .</b>	<b>158</b>
Сущность метода . . .	158
Случай образования единственного комплекса . . .	159
Случай ступенчатого комплексообразования . . .	160
Примеры, задачи . . .	163
<b>Глава IV. Спектрофотометрический метод . . .</b>	<b>168</b>
Сущность метода . . .	168
Случай образования единственного комплекса . . .	169
Случай ступенчатого комплексообразования . . .	176
Примеры, задачи . . .	179
<b>Глава V. Метод ионного обмена . . .</b>	<b>186</b>
Сущность метода . . .	186
Случай образования единственного комплекса . . .	189
Случай ступенчатого комплексообразования . . .	190
<b>Глава VI. Применение описанных методов к системам с неводными рас-</b>	
<b>творителями. Некоторые результаты . . .</b>	<b>193</b>
Литература ко второй части . . .	196
<i>Приложение 1. Указатель координационных соединений, синтез которых</i>	
<i>может быть использован в учебной практике . . .</i>	<i>199</i>
<i>Дополнительный указатель координационных соединений . . .</i>	<i>204</i>
<i>Приложение 2. Некоторые указания к химическому анализу координа-</i>	
<i>ционных соединений . . .</i>	<i>211</i>
Литература к приложениям 1 и 2 . . .	212
<i>Приложение 3. Номенклатура координационных соединений . . .</i>	<i>224</i>
Предметный указатель . . .	227

Марк Самойлович Новаковский  
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор Л. А. Гаврилова  
Обложка художника В. М. Кучукова  
Техредактор Л. Т. Момот  
Корректор Е. Т. Хоруженко

Сдано в набор 20/IV 1972 г. Подписано к печати 29/IX 1972 г. БЦ 20409.  
Формат 60 × 90<sup>1/16</sup>. Объем: 14,5 фпз. печ. л., 14,5 усл. печ. л., 14,9 уч.-изд. л.  
Заказ 2-1036. Тираж 2300. Цена 66 коп. БЗУ № 5 1972 г. п. 4.

Типоофсетная фабрика «Коммунист» Государственного комитета Совета Министров Украинской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Харьков, ул. Энгельса, 11.

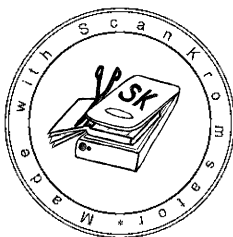


**М. С. НОВАКОВСКИЙ**

# **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Издание второе,  
переработанное и дополненное**

**Допущено  
Министерством высшего и среднего  
специального образования УССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов  
химических факультетов университетов**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
Харьков 1972**