

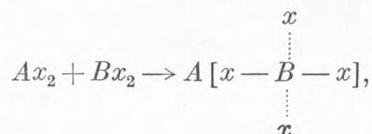
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Е. ПОЛЕСИЦКИЙ

К ВОПРОСУ О ГЛАВНОЙ И ПОБОЧНОЙ СВЯЗЯХ В КОМПЛЕКСАХ И ПОДВИЖНОСТИ КООРДИНИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

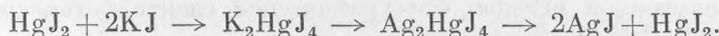
(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 19 VI 1939)

Классическая схема комплексообразования по Вернеру



постулировавшая различный тип связи координированных частиц с центральным атомом за счет главной и побочной валентностей, была оставлена самим Вернером, так как опыт показал, что химические свойства всех координированных частиц идентичны, а более поздние рентгенографические исследования, что они эквидистантны. Однако в недавнее время Грю⁽¹⁾ снова поднял вопрос о неравноценности заместителей. В связи с этим представляло интерес изучить этот вопрос методом «меченых атомов», воспользовавшись искусственными радиоэлементами.

Была исследована следующая реакция образования и разложения комплекса:



Один из компонентов (HgJ_2 или KJ) содержал радиоактивный иод (J^*), который получался облучением $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ медленными нейтронами и извлекался взбалтыванием $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ с водой, содержавшей следы KJ . Практически весь J^* переходил в водный слой и активировал KJ .

Продукты реакции AgJ и HgJ_2 разделялись растворением последнего в KJ и осаждением в виде Ag_2HgJ_4 и промерялись на счетчике Гейгера—Мюллера. Если связи неравноценны, то при разложении комплекса с каждым из металлов пойдут те самые атомы иода, которые были с ним связаны до образования комплекса, и все радиоактивные атомы останутся в том ком-

Таблица 1

	Радиоактивность до комплексообразования		Радиоактивность после разложения комплекса	
	KJ	HgJ_2	KJ (в виде AgJ)	HgJ_2 (в виде Ag_2HgJ_4)
1.	100%	0	44%	56%
2.	0	100%	43%	57%

поненте, в котором они были до комплексообразования, тогда как другой компонент окажется нерадиоактивным. Если же все связи равноценны, то при разложении комплекса радиоактивные атомы, независимо от того, с каким компонентом они были связаны вначале, распределяются поровну между AgJ и HgJ_2 . Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из приведенных данных ясна равноценность всех четырех атомов иода. Метод «меченых» атомов позволяет также исследовать вопрос о подвижности координированных частиц и их обмене с окружающей средой. Действительно, если в раствор K_2HgJ_4 прибавить KJ^* или, наоборот, K_2HgJ_4^* смешать с KJ , то при наличии обмена радиоактивные атомы J^* распределяются между веществами, а в отсутствии обмена останутся в том веществе, в котором они находились до смешения, что можно выяснить, промерив на счетчике K_2HgJ_4 и KJ .

Для разделения KJ осаждался точно эквивалентным количеством AgNO_3 , а в фильтрате K_2HgJ_4 осаждался избытком AgNO_3 . Результаты опыта с эквивалентными по иоду количествами K_2HgJ_4 и KJ , кипятившимися в растворе в течение 10 минут, приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Радиоактивность до смешения		Радиоактивность после разделения	
	KJ	K_2HgJ_4	KJ (в виде AgJ)	K_2HgJ_4 (в виде Ag_2HgJ_4)
1.	100%	0	44%	56%
2.	0	100%	54%	46%

Результаты показывают, что между иодом в комплексе и свободным ионом иода идет быстрый обмен, причем равномерное распределение радиоактивных атомов между K_2HgJ_4 и KJ показывает, что в обмене принимают участие все четыре атома иода в комплексе, что еще раз подтверждает их равноценность.

Опыты варьировались по количествам компонентов, времени взаимодействия и методу разделения, но всегда давали тот же результат.

Интересно, что при разделении AgJ и HgJ_2 растворением последнего в избытке KJ , оставшийся AgJ показывал всегда радиоактивность, несколько меньшую ожидаемой (например, 43—44% вместо 50% в табл. 1). Это можно было объяснить частичным обменом иода между осадком AgJ и применявшимся для растворения HgJ_2 избыточным KJ . Действительно, оказалось, что свежесосажденный, хорошо скоагулированный AgJ при 30-минутном кипячении с раствором эквивалентного количества KJ полностью обменивается ионами иода. Аналогично ведет себя AgBr в растворе KBr .

В отличие от этого «постаревший» осадок AgJ обменивается крайне медленно.

В то время как координированные ионы галогенов очень легко подвергаются обмену, галогены, являющиеся центральными атомами комплекса, ведут себя иначе. Так, не удалось обнаружить обмена J между JO_3' и J' в течение 3 часов (более продолжительные опыты невозможны из-за короткой продолжительности жизни радиоактивного иода) и Br между BrO_3' и Br' в течение 8 суток.

Химическая лаборатория
Радиового института
Академия Наук СССР
Ленинград

Поступило
22 VI 1939