

АРУН К. ДЕЙ

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОСТАВА И ФОРМУЛ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ РАСТВОРИМОСТИ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 29 VII 1947)

Соли, как правило, обнаруживают пониженную растворимость по отношению к растворителям, уже содержащим другие соли в растворенном состоянии. Это проявляется особенно отчетливо при наличии у растворяемой соли и соли растворителя общего иона. Растворимость первой должна понижаться с ростом концентрации соли растворителя, в соответствии с законом произведения растворимостей. Однако мы знаем и не мало обратных примеров. Некоторые соединения и элементы обнаруживают повышенную растворимость в растворах солей. Часто трудно растворимая соль растворяется значительно легче в присутствии другой соли в растворителе. Так, нерастворимое цианистое серебро растворяется в растворе цианистого калия, а двуиодистая ртуть — в растворе иодистого калия. Растворимость таких элементов как галоиды повышается в присутствии растворенных хлоридов. Все эти случаи нельзя объяснить иначе, как образованием комплекса, и поэтому факт растворения нерастворимого вещества в каком-нибудь растворе рассматривается обычно как свидетельство образования в этом растворе комплексных ионов.

Чтобы обнаружить наличие комплексных ионов в растворе, пользуются преимущественно физико-химическими методами, и, хотя в основе одного из наиболее ранних методов лежит повышение растворимости, исследователи, пользовавшиеся им, не шли дальше констатации факта повышенной растворимости и не стремились использовать полученные данные для определения состава образовавшегося комплексного соединения. Таким образом, в литературе накопилось большое количество данных о растворимости, которые остаются неиспользованными в качестве материала для определения состава комплексных ионов в соответствующих растворах.

Впрочем, некоторые исследователи — Лютер и Лейбнер⁽¹⁾, Яковкин⁽²⁾ и др. — пытались использовать данные о растворимости для определения состава ряда комплексных соединений. Их метод заключался в ориентировочном приписывании формул исследуемым соединениям и последующем вычислении констант равновесия соответствующих систем. Подтверждением формулы являлось согласие между полученными константами. Например, некоторое нерастворимое вещество А растворяется в растворе соли В с образованием комплекса по уравнению



Согласно закону действующих масс, при равновесии

$$\frac{[A_nB]}{[A]^n [B]} = K,$$

где K — константа равновесия. Беря B в различных концентрациях и определяя соответствующие растворимости A , можно вычислить константы равновесия, полагая n последовательно равным 1, 2, 3, ... Таким образом находится то значение n , которое дает совпадение между константами. Этим методом Лютер и Лейбнер получили для серебротиосульфидного натрия формулу $Na(AgS_2O_3)$. Яковкин определил формулу KJ_3 для многоиодистого калия, полученного растворением иода в растворе иодистого калия.

Но этот способ определения состава по растворимости связан с длинными утомительными вычислениями, поэтому он применялся чрезвычайно редко. С другой стороны, ни один автор не делал попыток непосредственного определения n для систем, образующих комплексы; поэтому сообщаемые ниже результаты заслуживают внимания. Мне удалось вывести простые математические отношения, позволяющие определять состав комплексных соединений, образующихся в растворах, непосредственно из данных по растворимости. Изучая ряд образующих комплексы систем, я нашел, что посредством этих соотношений можно получить достаточно полные сведения о составе образовавшихся комплексных соединений.

В этой заметке сообщается только часть результатов, полученных мной при определении составов комплексов, образовавшихся при растворении: 1) иода в растворе иодистого калия, 2) брома в растворе бромистого калия, 3) хлора в растворе хлористого водорода, 4) хлористого серебра в растворе $Na_2S_2O_3$, 5) бромистого серебра в растворе $Na_2S_2O_3$, 6) лимоннокислого серебра в растворе лимоннокислого натрия.

При вычислении формул многогалогидных солей я пользовался данными о растворимости, опубликованными в литературе, и результаты моих вычислений подтвердили применимость нового метода.

Образование многогалогидной соли при растворении галоида в растворе соответствующей галоидной соли происходит согласно уравнению:



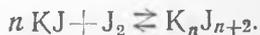
где R — щелочной металл или водород, а Hal — галоид. Обозначим буквой a растворимость галоида в воде, а буквой b — его растворимость в растворе галоидной соли концентрации c . По закону действующих масс

$$\frac{[\text{комплекс}]}{[R Hal]^n [Hal_2]} = K.$$

Подставляя соответствующие значения для концентраций в равновесном состоянии, мы находим, после упрощающих преобразований, следующее выражение для n :

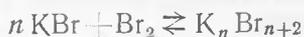
$$\frac{\log \frac{b-a}{b'-a'}}{\log c/c'}.$$

Пользуясь этим выражением, я вычислил значение n для системы



Из данных, приведенных Яковкиным⁽²⁾, оно оказалось равным единице, и, таким образом, образование соединения KJ_2 подтвердилось. Интересно отметить, что n обнаруживает тенденцию расти с увеличением концентрации иодистого калия. Это указывает на возможность образования и более высокоатомных иодистых соединений.

Для системы



значение n , вычисленное из данных, приведенных Уорли⁽³⁾, также оказалось почти равным единице. И в этом случае n растет с увеличением концентрации бромистого калия, что свидетельствует о возможности образования более высокоатомных бромидов по сравнению с KBr_3 .

Растворимость хлора, против ожидания, не увеличивалась в присутствии щелочных хлоридов, что исключает возможность существования щелочных полихлоридов. Однако хлор обнаруживал повышенную растворимость в растворах хлористого водорода. Для такой системы я вычислял n из данных Лондона⁽⁴⁾ и изучил возможность образования многохлористых соединений при различных температурах.

Здесь мне удалось получить интересные результаты. Значение n изменялось от 0,5 при 5°С до 1 при 15—20°С. При дальнейшем повышении температуры значение n падало, что указывало на неустойчивость образующегося соединения при более высоких температурах. Таким образом, возможно образование и HCl_2 и HCl_3 — в зависимости от температуры. Образование HCl_3 заканчивается при 20°С. Дальнейшее повышение температуры разлагает это соединение обратно до HCl_2 . В литературе нет окончательных данных по этому вопросу, и нет согласия между авторами в определении формулы для многохлористого водорода. Дрэйпер⁽⁵⁾ полагает, что образующееся соединение представляет собой HCl_2 , тогда как Бертелло⁽⁶⁾ склоняется к формуле HCl_3 . Мною впервые указывается на возможность образования обоих соединений и на тесную связь их возникновения и состава с температурой.

Я определял также растворимости хлористого и бромистого серебра в растворах $Na_2S_2O_3$ и вычислял вышеописанным способом значение n для системы



В этом случае мы получаем следующее выражение для n :

$$-\left\{ \log \frac{a_1}{a_2} - \log \frac{c_1}{c_2} \right\} \pm \sqrt{\left\{ \log \frac{a_1}{a_2} - \log \frac{c_1}{c_2} \right\}^2 - \left\{ 4 \log \frac{a_1}{a_2} \left(\frac{a_1}{c_1} - \frac{a_2}{c_2} \right) \right\}}$$

$$2 \log (a_1/a_2)$$

где a — растворимость галоидной соли серебра в растворе $Na_2S_2O_3$ концентрации c .

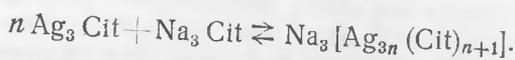
Было произведено несколько определений растворимости при различных температурах. Я нашел, что значение n в системе $AgCl - Na_2S_2O_3$ изменяется от 1 до 0,5 при 20 и 30°С, в зависимости от концентрации раствора гипосульфита. Это указывает на образование комплексных ионов $[Ag(S_2O_3)]'$ и $[Ag(S_2O_3)_2]'''$. Далее было установлено, что температура в 20°С более благоприятна для образования $[Ag(S_2O_3)]'$, тогда как при 30°С значение n быстро падает до 0,5, что свидетельствует о преобладании ионов $[Ag(S_2O_3)_2]'''$. При 40° n оказы-

вается, однако, равным 0,5, таким образом, одновалентный ион при этой температуре отсутствует, и в растворе нет других ионов, кроме $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]'''$.

В системе бромистое серебро — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ комплексный ион трехвалентен при 30°C , так как в этом случае $n=0,5$. С повышением температуры n возрастает и при 75°C становится равным единице, так что эта температура, повидимому, наиболее благоприятна для образования одновалентного иона.

Из полученных результатов ясно, что математические вычисления, примененные мной, не только дают представление о составе комплексных ионов в исследованных растворах, но и говорят о состоянии этих ионов в зависимости от изменения концентрации компонент и температуры.

Мой метод может быть также применен при изучении растворения лимоннокислого серебра в растворах лимоннокислого натрия. Мне удалось констатировать образование комплекса между этими двумя веществами, и применение метода растворимости подтвердило мое заключение. Лимоннокислое серебро является труднорастворимым соединением, однако в присутствии щелочных цитратов его растворимость значительно повышается. Образование комплекса происходит согласно уравнению



Обозначая буквой s растворимость лимоннокислого серебра в растворе лимоннокислого натрия концентрации c , а буквой k — его произведение растворимости, мы получаем для n выражение

$$\frac{\log \frac{s - \sqrt[3]{k/c}}{s' - \sqrt[3]{k/c'}} - \log \frac{c}{c'}}{\frac{1}{3} \log \left[k \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c'} \right) \right] + \frac{1}{s' - \sqrt[3]{k/c'}} - \frac{1}{s - \sqrt[3]{k/c}}}$$

Определяя растворимость лимоннокислого серебра в растворах лимоннокислого натрия различной концентрации и вычисляя значение n , я неизменно находил его равным единице. Таким образом, мы получаем следующую формулу для комплексного иона:



Подводя итог полученным результатам, можно сказать, что найден новый метод для изучения образования комплексов.

В заключение приношу искреннюю благодарность д-ру С. Гошу за проявленный им к настоящей работе интерес и за ценные указания.

Химическое отделение
Аллахабадского университета,
Индия

Поступило
29 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Luther and A. Leubner, Z. anorg. Chem., 74, 389 (1912). ² Jakowkin, Z. phys. Chem., 20, 38 (1896). ³ F. P. Worley, J. Chem. Soc., 87, 1107 (1905). ⁴ London, Vide Mellor's Treatise, 11, 83. ⁵ Draper, Phil. Mag., (3), 23, 401 (1843). ⁶ Berthelot, Ann. Chim. Phys., (5), 22, 462 (1881); C. R., 91, 194 (1880).