

Е. П. ДЕРГУНОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ ХЛОРИДОМ КАДМИЯ
И ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 9 XII 1948)

Для двухвалентного центрального иона кадмия энергетически наиболее вероятно координационное число 4, но опытные данные показывают, что у кадмия наиболее резко проявляются соединения типа карналлита, т. е. соединения, соответствующие координационному числу 3.

На основании общих термодинамических соображений можно показать, что энергия комплексообразования в значительной степени определяется изменением электростатической энергии атомов.

Пренебрегая взаимной поляризацией атомов и рассматривая ионы как жесткие шары, взаимодействующие по закону Кулона, можно установить связь качественного характера между величиной заряда центрального иона и числом координированных ионов. При этом учитываются только два индивидуальных свойства ионов — величина заряда и радиус иона ⁽¹⁾.

Известно, что при комплексообразовании устойчивой является такая комбинация ионов, при которой потенциальная электростатическая энергия минимальна, т. е. где совершенная компонентами при соединении работа максимальна.

Работа образования полярного соединения складывается из работы притяжения одновалентных ионов центральным ионом, $a_e = \frac{zne_0^2}{r_1 + r_2}$, и работы взаимного отталкивания одновалентных ионов, $a_r = x \frac{e_0^2}{r_1 + r_2}$.

Энергия образования соединения определяется уравнением:

$$u = a_e - a_r = \frac{zne_0^2}{r_1 + r_2} - x \frac{e_0^2}{r_1 + r_2} = \frac{e_0^2}{r_1 + r_2} (zn - x), \quad (1)$$

где u — энергия образования, z — число координированных ионов, n — валентность центрального иона, x — коэффициент, зависящий от числа координированных ионов, r_1 — радиус центрального иона, r_2 — радиус координированного иона и e_0 — заряд электрона.

Коэффициент x , вычисленный А. Эйкенем ⁽²⁾ для числа координированных ионов 2, 3, 4 и 6, имеет значения, соответственно, 0,5; 1,73; 3,67 и 10,0.

Вычисленные по уравнению (1) значения энергий образования комплексного аниона между кадмием и хлором (приведенные в табл. 1) показывают, что энергия образования имеет максимальное значение

при координировании 4 и 3 ионов хлора вокруг кадмия; поэтому наиболее устойчивыми будут соединения типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{CdCl}_4$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{CdCl}_3$.

Таблица 1
Зависимость энергии образования $u \cdot 10^{-20}$ от числа координированных ионов z

z	2	3	4	6
u	28,05	34,58	34,80	16,20

А. А. Гринберг (3), пользуясь коэффициентами экранирования Магнуса (1), выражающими соотношения между силами притяжения и отталкивания, приводит следующее уравнение для энергии образования комплексного иона:

$$[u = p(n - s_p) \frac{e_0^2}{r}, \quad (2)$$

где u — энергия образования, n — заряд центрального иона, s_p — отношение силы отталкивания к силе притяжения, рассчитанное на каждый анион, e_0 — заряд электрона, p — число координированных одновалентных ионов и r — расстояние между центрами координированного аниона и центральным ионом.

Принимая $m = p(n - s_p)$ для $n = 2$, Гринберг приводит следующие значения величины m , которая пропорциональна энергии образования u (табл. 2).

Таблица 2

Значение $m = p(n - s_p)$, если $n = 2$

p . . .	1	2	3	4	5	6
m . . .	—	3,50	4,26	4,32	3,12	2,04

Таким образом, оба приведенные уравнения показывают, что энергия комплексообразования с увеличением координационного числа сначала возрастает, проходит через максимум и затем падает вследствие увеличивающегося влияния сил отталкивания.

Для бинарных систем хлорида кадмия с хлоридами щелочных металлов энергетически подтверждаются наиболее устойчивыми комплексы типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{CdCl}_4$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{CdCl}_3$.

При изучении систем мы пользовались визуально-политермическим методом. Температура фиксировалась по появлению первых и исчезновению последних кристаллов. Обращалось внимание на полное совпадение температур появления и исчезновения кристаллов.

Хлористые соли щелочных металлов и хлорид кадмия применялись химически чистые для анализа (фирмы Кальбаум), дважды перекристаллизованные и тщательно прокаленные.

Двойные системы. Из пяти двойных систем две: $\text{NaCl} - \text{CdCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{CdCl}_2$ были изучены Брандом (4) и повторены нами, а системы $\text{LiCl} - \text{CdCl}_2$, $\text{RbCl} - \text{CdCl}_2$ и $\text{CsCl} - \text{CdCl}_2$ исследовались нами впервые.

Система $\text{NaCl} - \text{CdCl}_2$ дает соединение состава Na_2CdCl_4 , которое выявляется на равновесной диаграмме переходной точкой при 433° . При дальнейшем увеличении температуры начинается кристаллизация NaCl (рис. 1).

Система $\text{KCl} - \text{CdCl}_2$ образует два соединения: KCdCl_3 с явным максимумом при 430° и K_2CdCl_4 с переходной точкой при 450° (рис. 1). Из водных растворов соединение KCdCl_3 было выделено Римбахом (5), а соединение K_2CdCl_4 Гроттом (6).

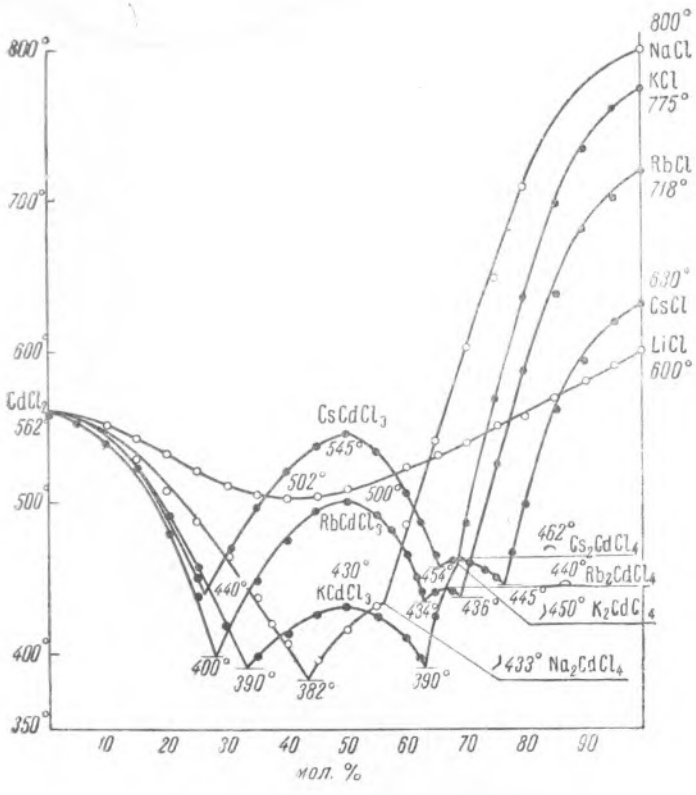


Рис. 1

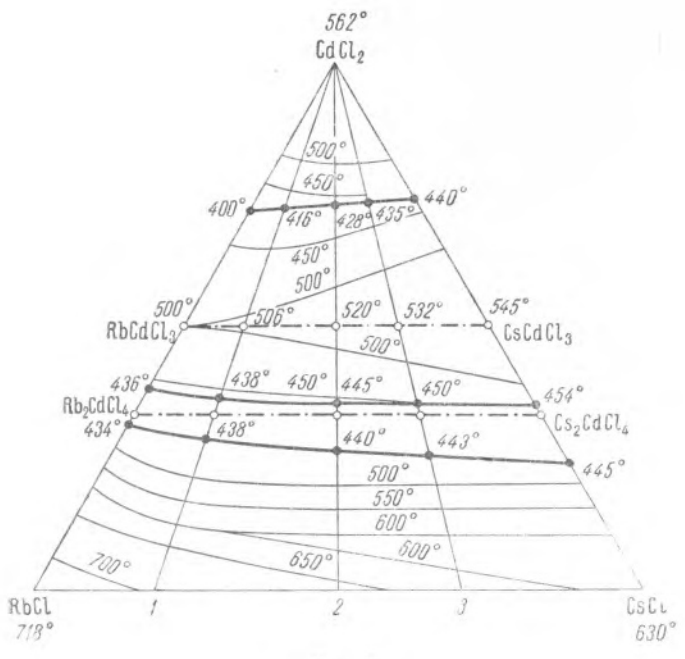


Рис. 2

С хлористым рубидием и цезием хлористый кадмий образует по два комплексных соединения, состава $\text{Me}^{\text{I}}\text{CdCl}_3$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{CdCl}_4$, отвечающие максимумам температур плавления: RbCdCl_3 — 500° ; Rb_2CdCl_4 — 440° ; CsCdCl_3 — 545° и Cs_2CdCl_4 — 462° (рис. 1). Для этих систем аналогичные соединения были выделены из водных растворов Римбахом (7) для рубидия и Вальденом (8) — для цезия.

Сплавы хлорида лития с хлоридом кадмия дают непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 502° и 40 мол. % LiCl (рис. 1).

Проведенное исследование показало значительную способность комплексообразования хлорида кадмия с хлоридами щелочных металлов. Как показывает опыт, прочность комплексов и способность их образования не одинаковы для различных щелочных металлов и увеличиваются с возрастанием ионного радиуса, т. е. от лития к цезию.

Кроме того, прочность комплексного соединения зависит от поляризуемости иона, находящегося вне комплексного ядра: чем легче поляризуется ион под действием поля других ионов, тем больше его способность к образованию комплексов.

Поляризуемость находится в прямой зависимости от величины ионного радиуса. Для щелочных металлов коэффициент поляризуемости $\alpha \cdot 10^{24}$ см³ имеет следующие значения:

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0,067	0,197	0,91	1,90	2,85

Таким образом, Cs-ион присоединен к комплексным ионам $[\text{CdCl}_3]^-$ и $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ прочнее, чем ион рубидия, а ион рубидия прочнее, чем ион калия. Это действительно подтверждается сравнением температур плавления комплексов (рис. 1).

Для выяснения внутреннего кристаллического строения рубидиевых и цезиевых комплексов с хлоридом кадмия была исследована тройная система $\text{RbCl} - \text{CsCl} - \text{CdCl}_2$.

На рис. 2 видно, что оба комплекса при кристаллизации из расплава образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов, аналогично двойной системе из хлоридов рубидия и цезия (9).

Прямые, соединяющие соответствующие комплексы на боковых сторонах, представляющие собою бинарные системы, дающие непрерывные твердые растворы.

Кривые плавкости твердых растворов соответствующих комплексов и кривые совместной кристаллизации двух рядов твердых растворов во всех случаях дают непрерывные кривые без минимумов, что доказывает весьма совершенный изоморфизм рубидиевых и цезиевых комплексов.

Благодаря образованию непрерывных твердых растворов, основной треугольник системы $\text{RbCl} - \text{CsCl} - \text{CdCl}_2$ разбивается на два тетрагона $\text{RbCl} - \text{Rb}_2\text{CdCl}_4 - \text{Cs}_2\text{CdCl}_4 - \text{CsCl}$, $\text{Rb}_2\text{CdCl}_4 - \text{RbCdCl}_3 - \text{CsCdCl}_3 - \text{Cs}_2\text{CdCl}_4$ и один треугольник $\text{RbCdCl}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{CsCdCl}_3$.

Внутри тетрагонов нельзя провести разбивки на фазовые треугольники вследствие полного изоморфизма и обратимого обменного равновесия.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
29 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Magnus, Z. anorg. Chem., 124, 238 (1922). ² А. Эйкен, Химич. физика, в. 3, 314 (1933). ³ А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945. ⁴ Brand, Neues Jahrbuch f. Miner. Geolog. u. Paläont., 32, 627 (1911). ⁵ E. Rimbach, Ber., 30, 3081 (1897). ⁶ P. Grott, Chem. Krist., 1, 322 (1906). ⁷ E. Rimbach, Ber., 35, 1302 (1902). ⁸ Walden, Z. anorg. Chem., 5, 269 (1894). ⁹ С. Жемчужный, Z. anorg. Chem., 65, 403 (1910).