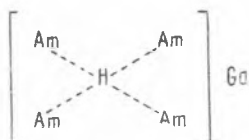


В. Л. АЛЬБАНСКИЙ

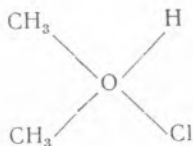
### ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 V 1949)

Водород имеет большое значение в образовании комплексов, однако во многих отношениях его роль оставалась не вполне ясной. Некоторые авторы считают комплексообразователем в соединениях с водородной связью другой ион. Так, А. А. Гринберг<sup>(1)</sup> говорит, что роль центра присоединения может выпасть также на долю отрицательно заряженных ионов, например иона  $N^{3-}$  в аммонийных солях. Координационное число водорода по Сиджвику<sup>(2)</sup> равно 2 и электронная сфера его состоит из 4 электронов. Сиджвик относит к „ненормальным“ те соединения с водородной связью, где координационное число водорода больше 2 и сфера его состоит из большего, чем 4, числа электронов, например  $(CH_3CONH_2)_2 \cdot HCl$ ; А. Вернер<sup>(3)</sup> указывает целый ряд якобы ненормальных соединений типа  $(3-7)NH_3 \cdot HGa$ , придавая им формулу:



Фридель соединению  $(CH_3)_2ONHCl$  придает структурную формулу:



Однако для этих веществ должны существовать рациональные формулы, соответствующие их структуре. В соединениях электровалентных, как известно, вступившие в соединения элементы передали один другому электроны и приобрели электронные конфигурации инертных газов; один — предыдущего, другой — последующего. Теперь ионы окружены устойчивой электронной сферой. Точно так же ион-комплексообразователь окружает себя непроницаемой оболочкой из электронов, общее число которых равняется атомному номеру следующего инертного газа или немного уклоняется от этого числа. Для каждого иона-комплексообразователя число это определенное и называется „эффективным“ числом.

Источниками, из которых ион добывает недостающие электроны, являются адденды-доноры, имеющие свободные пары (дублеты) электронов. Прочность и непроницаемость оболочки зависит от иона и от

аддендов. Ион  $Fe^{2+}$  в комплексе  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  обычными реакциями обнаружить уже не удается. Отсюда становится понятным, что отрицательно заряженные ионы, которые уже имеют электронную конфигурацию какого-нибудь инертного газа, не могут быть комплексообразователями.

По числу ионов, атомов, молекул или групп, соединенных с центральным ионом-комплексообразователем, определяется его координационное число. Координационное число водорода 1 или 2 (а не только 2), а следовательно, электронная сфера его состоит из 2 или 4 электронов. Соединение  $CH_3CONH_2 \cdot HCl$  нужно рассматривать не как  $CH_3CONH_2 \rightarrow :N:Cl$ , а как  $[CH_3CONH_2 \rightarrow :N^+]/Cl^-$ , тогда здесь водород имеет координационное число 1 и сферу из 2 электронов, он является однозарядным и одноковалентным координационно, а якобы „ненормальное“ соединение  $(CH_3CONH_2)_2HCl$ , соответственно, надо строить не как  $[CH_3CONH_2 \rightarrow :N: \leftarrow CH_3CONH_2]$ , а  $[CH_3CONH_2 \rightarrow :N^+ : \leftarrow CH_3CONH_2]^+/Cl^-$ , тогда водород имеет координационное число 2 и сферу из 4 электронов, однозарядный водород координационно двухвалентен. Соединение перестает быть „ненормальным“.

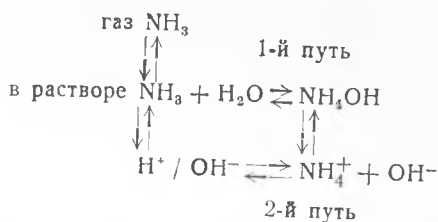
Можно провести полную аналогию между ионом водорода и хотя бы ионом  $Ag^+$  как комплексообразователями. Последний в соединении  $[Ag(NH_3)_2]^+/Cl^-$  имеет координационное число 2 и сферу из 4 электронов, несмотря на свою однозарядность. В таком же положении находится и ион водорода.

Второй случай якобы „ненормальных“ соединений представляют собой соединения  $(3-7) NH_3 \cdot HGa$ . Здесь комплексообразователем является кислотный водород  $[H_3N \rightarrow :N^+]/Cl^-$ . В аммонийной группе все ионы водорода равнозначны и все одноковалентны; любой из них может сделаться комплексообразователем, приняв пару электронов от новой молекулы аммиака, где свободная пара электронов находится при азоте, и перейдя таким образом из одноковалентного состояния в двухвалентное (координационное число 2) с 4 электронами. Этим способом может образоваться цепочка, но лучше строить структурную формулу в плоскости по всем 4 направлениям, а еще лучше в пространстве по всем 6 направлениям.

С этой точки зрения на образование аммонийного иона можно объяснить малую константу диссоциации „гидроокиси аммония“

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

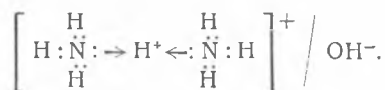
Равновесие между газообразным  $NH_3$ , растворенным  $NH$  и ионом  $NH_4^+$  можно представить двояко:



Если принимать, что комплекс  $NH_4^+$  образуется только при наличии свободного иона  $H^+$ , то из этих двух путей вероятным является только 2-й путь. Так как концентрация иона  $H^+$  в воде очень мала ( $10^{-7}$ ) и во время образования комплекса  $NH_4^+$  еще угнетается возрастанием концентрации иона  $OH^-$ , то количество комплексных

ионов  $\text{NH}_4^+$  будет ограниченным. Следствием этого и является очень малая константа диссоциации так называемой „гидроокиси аммония“, которая считается слабым электролитом.

Так же легко объясняется диаграмма равновесия системы вода — аммиак. На этой диаграмме имеются два максимума, соответствующие соединениям  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , у обоих температурные координаты равны  $-79^\circ$ . Температурные координаты эвтектик: левой  $-115^\circ$ , средней  $-86,5^\circ$ , правой  $-96^\circ$ . Структура первого соединения  $\text{NH}_4^+/\text{OH}^-$  не вызывает сомнений. Второе соединение с точки зрения, проводимой в этой статье, следует изображать в таком виде:



Между тем, Т. М. Лаури<sup>(4)</sup> дает другое строение, предполагая, что вторая молекула аммиака соединяется с водородом от гидроксила и тогда получается соединение формулы  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , которое он называет „окисью аммония“. Так как в гидроксиде водород очень прочно связан с кислородом, то нового второго иона аммония не может образоваться; кроме того, в „окиси аммония“ при электролитической диссоциации должен возникнуть ион  $\text{O}^{2-}$ , существование которого в растворе сомнительно.

Таким образом, к формам водорода, на которые имеются указания в химической литературе,<sup>(5)</sup> мы добавляем еще две формы: 1) однокоординированный ион водорода  $\text{H}^+ : \leftarrow$  и 2) двукоординированный ион водорода  $\rightarrow : \text{H}^+ : \leftarrow$ .

Поступило  
25 III 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945.  
<sup>2</sup> N. V. Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford, 1937. <sup>3</sup> А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, Л., 1936. <sup>4</sup> Т. М. Лаури, Неорганическая химия, 1935, стр. 405. <sup>5</sup> N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, Oxford, London, 1929.