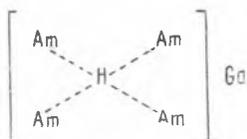


В. Л. АЛЬБАНСКИЙ

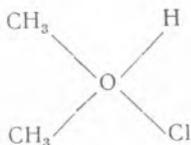
ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

(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⁽¹⁾ говорит, что роль центра присоединения может выпасть также на долю отрицательно заряженных ионов, например иона N^{--} в аммонийных солях. Координационное число водорода по Сиджвику⁽²⁾ 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⁽³⁾ 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“.

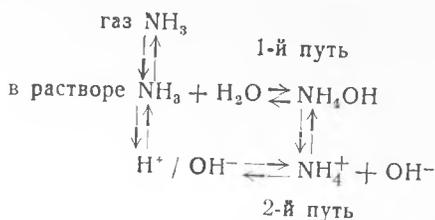
Можно провести полную аналогию между ионом водорода и хотя бы ионом Ag^+ как комплексообразователями. Последний в соединении $[Ag(NH_3)_2]^+/Cl^-$ имеет координационное число 2 и сферу из 4 электронов, несмотря на свою однозарядность. В таком же положении находится и ион водорода.

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“

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

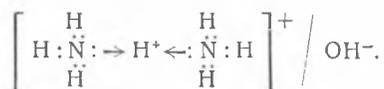
Равновесие между газообразным NH_3 , растворенным NH и ионом NH_4^+ можно представить двояко:



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 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° . Температурные координаты эвтектик: левой -115° , средней $-86,5^\circ$, правой -96° . 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⁽⁴⁾ 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 O^{2-} , существование которого в растворе сомнительно.

Таким образом, к формам водорода, на которые имеются указания в химической литературе,⁽⁵⁾ 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

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