

Я. А. ФИАЛКОВ и Ю. П. НАЗАРЕНКО

О РАВНОЦЕННОСТИ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНОМ ИОНЕ  $[\text{HgBr}_4]^{--}$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 10 IX 1949)

Хотя постулат Вернера о неравноценности главной и побочной связи в комплексных соединениях был оставлен еще им самим, однако до последнего времени этот вопрос неоднократно подвергался экспериментальным исследованиям, поскольку имеются указания на возможность неэквивалентности связей в некоторых молекулах и комплексных ионах.

Так, например, структурный анализ указывает, что в кристалле  $\text{K}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ион  $[\text{AuBr}_4]^-$  имеет плоскую конфигурацию, причем два атома брома находятся на иных расстояниях от центрального атома (2,48 Å), чем два других (2,65 Å) (1). Аналогично этому, по некоторым литературным данным, не вполне, однако, бесспорным (2), в молекуле  $\text{PCl}_5$  три атома хлора расположены к фосфору ближе двух остальных.

Используя методику меченых атомов, С. З. Рогинский и Н. Гопштейн пришли к заключению, что связи атомов брома в молекуле  $\text{CuBr}_2$  неравноценны (3)\*.

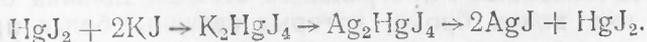
Большинство экспериментальных данных, однако, указывает на равноценность связей в комплексных соединениях.

А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов в результате своих работ по изотопному обмену заключили, что связи брома в молекулах  $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$  и  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  равноценны (4). Полесицкий пришел к заключению о равноценности связей иода в молекуле  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  (5). Коскоски и Фаулер утверждают, что связи в молекуле  $\text{PCl}_5$  эквивалентны или кажутся таковыми вследствие резонанса (6).

Так как почти все названные работы, показавшие равноценность связей в молекуле, были проведены в растворах и полученные результаты можно частично отнести за счет нивелирующего влияния сольватной оболочки, нам казалось интересным провести подобные исследования в отсутствие растворителя.

Нами было исследовано комплексное соединение  $\text{K}_2\text{HgBr}_4$ .

Аналогичный комплекс  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ , как уже было указано, исследовал А. Е. Полесицкий (5). Им были изучены следующие реакции образования и разложения этого комплекса в водном растворе:



\* По данным А. Е. Полесицкого, М. Л. Яценко и Н. М. Баранчика, связи  $\text{Cu} - \text{Br}$  в  $\text{CuBr}_2$  равноценны (?).

Здесь, кроме влияния растворителя, могли иметь место реакции обмена галоида между раствором  $KJ$  и осадком  $AgJ$ , идущие весьма энергично в условиях опыта, как показали работы того же автора.

Возможность этих процессов была исключена проведением реакции обмена брома в расплаве.

Бромную ртуть очищали перекристаллизацией из горячей воды и возгонкой.

Высушенные и тонкоизмельченные бромистый калий и бромная ртуть, взятые в стехиометрических количествах (2:1), сплавляли в запаянном сосуде до полного растворения бромистого калия. Навески  $K_2[HgBr_4]$  помещали в пробирки, добавляли туда бром, содержащий некоторое количество радиоактивного изотопа, пробирки запаивали и выдерживали их определенное время в термостате при  $250^\circ$ , затем помещали в толстостенный сосуд, соединенный с вакуумом через поглотительные склянки с раствором  $Na_2SO_3$  для поглощения брома. Пробирку с реакционной смесью разбивали под вакуумом и для полного удаления паров брома через систему просасывали ток сухого воздуха до обесцвечивания содержимого сосуда.

Раствор  $Na_2SO_3$  из поглотительных сосудов подкисляли серной кислотой, удаляли  $SO_2$  кипячением, а затем осаждали бромистое серебро из охлажденного раствора избытком  $0,1N$  раствора  $AgNO_3$ . Осадок бромистого серебра отделяли фильтрованием и препарировали для измерения активности, а в фильтрате титрованием по Фольгарду определяли избыток  $AgNO_3$  и узнавали количество брома, поглощенного раствором  $Na_2SO_3$ .

Полностью обесцвеченный током сухого воздуха  $K_2[HgBr_4]$  мы подвергали термической диссоциации, в результате чего бромная ртуть была количественно отогнана от бромистого калия.

Полученные таким образом бромистый калий и бромную ртуть растворяли в воде, обрабатывали раствор бромной ртути щелочью и фильтрованием отделяли осадок окиси ртути, а затем, после подкисления, определяли количество брома титрованием раствором  $AgNO_3$ . Осадок  $AgBr$  отделяли и препарировали для измерения активности: наносили равномерным слоем на фильтровальную бумагу стандартного размера, слой бромистого серебра покрывали коллодием, а затем алюминиевой фольгой. Так приготовленную пробу монтировали на счетчике Гейгер — Мюллера, после чего измеряли активность бромистого серебра.

Результаты одного из опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исследованный препарат	Количество брома в пробе в г	Активность пробы
Бромистый калий . .	0,277	665
Бромная ртуть . . .	0,271	656

Равномерное распределение активности между всеми атомами брома дает возможность утверждать, что все четыре связи  $Hg - Br$  и  $K_2[HgBr_4]$  равноценны.

Продолжительность проведения реакции обмена подбирали таким образом, чтобы обмен не доходил до полного еще на  $25\%$ . Для данного случая это было 27 мин.

В случае неравноценности связей брома в  $K_2HgBr_4$  активность (способность к обмену) ионов брома, слабее связанных с центральным атомом, должна быть больше активности тех ионов брома, которые связаны более прочно. Если производить измерения после достижения полного обмена, то различия в скоростях обмена, т. е. в реакционной способности связей, несомненно, будут незамечены.

Поэтому, например, мы считаем, что выводы Коскоски и Фаулера

о равноценности связей в молекуле  $\text{PCl}_5$  не могут являться логическим следствием из результатов их опытов, так как они начинали вести измерения уже при прохождении процесса обмена на 100%, а следовательно, если бы и была разница в реакционной способности связей  $\text{P} - \text{Cl}$  в молекуле  $\text{PCl}_5$ , то при такой постановке эксперимента она осталась бы незамеченной.

Помимо вышеописанного опыта, равноценность связей в  $\text{K}_2\text{HgBr}_4$  изучалась еще при помощи следующей реакции:



Для этого сплавляли бромную ртуть с стехиометрическим количеством бромистого калия, содержащего радиобром. Реакционную смесь выдерживали в запаянной пробирке при  $250^\circ$  в течение 10 мин., после чего отгоняли  $\text{HgBr}_2$  и для измерения активности отгона ( $\text{HgBr}_2$ ) и остатка ( $\text{KBr}$ ) поступали, как описано выше.

Таблица 2

Исследованный препарат	Количество брома в пробе в г	Активность пробы
Отгон ( $\text{HgBr}_2$ ) . . .	0,199	279
Остаток ( $\text{KBr}$ ) . . .	0,199	281

Результаты этого опыта показывают равномерное распределение активности брома между  $\text{HgBr}_2$  и  $\text{KBr}$ , а следовательно, и равноценность связей  $\text{Hg} - \text{Br}$  и  $\text{K}_2\text{HgBr}_4$ .

#### Выводы

1. Исследованы системы  $\text{K}_2[\text{HgBr}_4] - \text{Br}_2$  и  $\text{HgBr}_2 - \text{KBr}$  методом меченых атомов.

2. Результаты исследования доказывают равноценность связей  $\text{Hg} - \text{Br}$  в комплексном ионе  $[\text{HgBr}_4]$ .

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
8 IX 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948, стр. 847. <sup>2</sup> М. Е. Дяткин, Усп. хим., 15, 39 (1946). <sup>3</sup> С. З. Рогинский и Н. Голштейн, Phys. Zs, Sowjetun., 7, 672 (1935). <sup>4</sup> А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов, ДАН, 23, 918 (1939). <sup>5</sup> А. Е. Полесицкий, ДАН, 24, 540, 667 (1939). <sup>6</sup> W. Koskoski and R. D. Fowler, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 850 (1942). <sup>7</sup> А. Е. Полесицкий, М. Л. Яценко и Н. М. Баранчик, ДАН, 34, 91 (1942).