

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С АНИОНАМИ В КАЧЕСТВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 19 I 1951)

Почти все известные комплексные соединения рассматриваются как соединения с катионами в качестве координационных центров. Даже соединения типа $[Ag_nX]Y_m$ в монографии А. Вернера⁽¹⁾ не выделяются в отдельную группу, а объединяются с оиевыми солями, кислыми фторидами, комплексными ацетилидами и т. д. Катионы почти всегда рассматриваются в качестве центров координации, а анионы — в качестве аддендов.

Кристаллы с координационными решетками являются как бы исключениями из этого правила. В ионных кристаллах, причисляемых многими авторами к комплексным соединениям⁽²⁾, каждая частица является одновременно и координационным центром и аддендом. Следовательно, по крайней мере в этом случае, анионы могут быть координационными центрами, а катионы — аддендами.

В связи с этим возникает вопрос о возможности существования комплексных ионов с подобным типом координации в растворах или в твердых солях.

В. А. Кистяковский еще в 1890 г.⁽³⁾, рассматривая различные схемы диссоциации двойных солей в растворах, указывал на возможность образования в растворе комплексных катионов типа $[M_2R]^+$.

Позже он привел убедительные доказательства существования иона $[Ag_3J]^{2+}$ в растворе⁽⁴⁾ и предсказал существование ионов типа PbX^+ . Однако в дальнейшем это направление развития не получило.

Мы попытаемся найти ответ на вопрос о существовании комплексов с анионом в качестве координационного центра, используя развиваемые нами теоретические соображения, основанные на применении энергетических характеристик ионов⁽⁵⁾.

Устойчивые комплексные ионы образуются тогда, когда центральный ион обладает либо высоким ионным потенциалом (большим зарядом и малым радиусом), либо способностью к образованию прочных ковалентных связей.

В водном растворе не существует одноатомных анионов ни с большим зарядом, ни с малым радиусом. Максимальный заряд в этом случае не превышает двух единиц, а радиусы всех анионов, за исключением F^- , превышают радиусы всех одноатомных катионов. Радиус фторид-иона (1,33 Å) также довольно большой, он равен радиусу иона калия; последний же, как известно, не образует достаточно устойчивых комплексов. В связи с этим образование комплексных соединений здесь за счет действия одних электростатических сил весьма мало вероятно.

Образование комплексных соединений с координацией вокруг аниона за счет возникновения ковалентных связей вполне возможно. Для этого, как упоминалось нами ранее (5), необходимо, чтобы анион имел невысокий потенциал ионизации (соответствующий атом должен обладать малым электронным сродством), а катион, наоборот, характеризовался высоким электронным сродством (потенциал ионизации соответствующего атома металла должен быть большим).

Подавляющее большинство одноатомных анионов, существующих в водном растворе, отвечает этому требованию, — исключение составляет лишь фторид-ион. При этом тенденция к образованию ковалентных связей увеличивается при движении сверху вниз в соответствующих группах периодической системы, так как по мере увеличения числа электронных оболочек и увеличения размеров ионов внешние электроны становятся все более подвижными.

Число катионов с высоким электронным сродством (потенциалом ионизации металла) довольно велико. Однако, в связи с тем, что в водных растворах все ионы гидратированы, а процесс комплексообразования сопровождается дегидратацией составных частей, образование комплекса при прочих равных условиях происходит тем легче, чем больше размеры взаимодействующих ионов, чем меньше свободная энергия их гидратации.

Тенденция к комплексообразованию и в этом случае будет определяться разностью между электронным сродством катиона и его энергией гидратации, т. е. аддендами здесь будут являться, в первую очередь, катионы с высоким электронным сродством и большим радиусом, а именно Au^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

Для суждения о справедливости высказанных здесь предположений мы рассмотрим данные о комплексных соединениях, в которых координационными центрами являются анионы седьмой, шестой и пятой групп системы Д. И. Менделеева.

В литературе описан ряд соединений, в которых галогенид является, по видимому, координационным центром.

А. Г. Бергман (6), изучая диаграмму плавкости системы $\text{AgCl} - \text{AgNO}_3$, установил существование соединения $\text{AgCl} \cdot \text{AgNO}_3$. Н. С. Домбровская (7), используя тот же метод, обнаружила в системе $\text{AgJ} - \text{AgNO}_3$ два соединения: $\text{AgJ} \cdot \text{AgNO}_3$ и $2\text{AgJ} \cdot \text{AgNO}_3$. И. А. Каблуков (8) провел термический анализ системы $\text{AgBr} - \text{AgNO}_3$ и обнаружил здесь наличие химического соединения между компонентами. Эти же соединения были выделены Хельвигом (9) из растворов галогенидов серебра в водном растворе нитрата серебра.

Перечисленным соединениям, по видимому, следует приписать строение: $[\text{Ag}_2\text{J}] \text{NO}_3$, $[\text{Ag}_3\text{J}] (\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ag}_2\text{Br}] \text{NO}_3$ и $[\text{Ag}_2\text{Cl}] \text{NO}_3$. Справедливость таких формул подтверждается установленным Хельвигом (9) и Лоури (10) фактом растворимости галогенидов серебра в растворе AgNO_3 . Существование иона $[\text{Ag}_3\text{J}]^{2+}$ в водном растворе было доказано Хельвигом на основании криоскопических данных и данных по изучению электролиза соответствующих растворов.

Пользуясь данными Хельвига (9) по растворимости галогенидов серебра в растворах азотнокислого серебра, мы вычислили константу неустойчивости комплексного иона $[\text{Ag}_3\text{J}]^{2+}$ и оценили величину константы неустойчивости ионов $[\text{Ag}_2\text{Br}]^+$ и $[\text{Ag}_2\text{Cl}]^+$. Мы получили:

$$\frac{[\text{Ag}^+]^3 [\text{J}^-]}{[\text{Ag}_3\text{J}^{2+}]} = 0,8 \cdot 10^{-14}, \quad \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Br}^-]}{[\text{Ag}_2\text{Br}^+]} \approx 2 \cdot 10^{-10}, \quad \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}_2\text{Cl}^+]} \approx 2 \cdot 10^{-7}.$$

Приведенные факты говорят о том, что комплексные соединения с хлоридом, бромидом и иодидом в качестве координационных цент-

ров существуют, прочность их возрастает с уменьшением потенциала ионизации аниона, т. е. от хлорида к иодиду.

В качестве аддендов во всех рассмотренных случаях выступают катионы серебра. На основании же развиваемых нами представлений можно было думать, что в качестве аддендов здесь могут выступать и другие достаточно крупные катионы с большим электронным сродством и, в частности, Hg^{2+} . Для проверки этого предположения мы совместно с А. А. Шутовым измерили растворимость HgJ_2 в водных растворах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Результаты измерений приводятся в табл. 1.

Расчет показывает, что резкое увеличение растворимости HgJ_2 с увеличением концентрации $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ не может быть объяснено существованием только иона HgJ^+ . Наряду с ним в этой системе существует ион $[\text{Hg}_2\text{J}]^{3+}$.

Вычисление констант неустойчивости на основании данных, приведенных в табл. 1, дает следующие результаты:

$$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]}{[\text{HgJ}^+]} = 4,4 \cdot 10^{-13}, \quad \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]}{[\text{HgJ}^{3+}]} = 2,4 \cdot 10^{-14}.$$

Сульфид-ион и селенид-ион также могут являться центрами координации. Давно известны описываемые в учебной литературе соединения типа $[\text{Hg}_2\text{S}]\text{X}_2$ и $[\text{Cd}_2\text{S}]\text{X}_2$. Смит и Семон⁽¹¹⁾ получили и изучили растворимое в воде соединение $[\text{H}_2\text{S}](\text{ClO}_4)_2$; в дальнейшем Букнайт и Смит⁽¹²⁾ доказали существование иона $[\text{Hg}_2\text{S}]^{2+}$ в водном растворе. Соединения типа $[\text{Pb}_2\text{S}]\text{X}$ было получены Пармантье⁽¹³⁾ еще в конце прошлого века. Повидимому, ионы серебра также координируются вокруг сульфид-ионов, на это указывает установленный Лоури факт растворимости Ag_2S в растворах азотнокислого серебра, соединение же $[\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$ было получено Полеком и Тьюмелем⁽¹⁴⁾ еще в прошлом веке. Барони⁽¹⁵⁾ обнаружил аналогичные сульфидные селенидные комплексы ртути: $[\text{Hg}_2\text{Se}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Hg}_2\text{Se}]\text{Br}$.

Ни один из названных авторов не рассматривал эти соединения в качестве представителей нового класса комплексных соединений. Более того, иногда написание формул этих соединений явно неприемлемо.

Так например, Букнайт и Смит⁽¹²⁾ пишут $[\text{Hg}(\text{HgS})](\text{ClO}_4)_2$. При такой записи создается впечатление о различном характере связи двух одинаковых ионов ртути с серой, что в действительности не может иметь места.

Мы полагаем, что во всех перечисленных случаях сульфид-ион является центром координации, в качестве же аддендов выступают перечисленные выше крупные катионы с большим сродством к электронам. Наряду с простейшими типами здесь существуют и более многоядерные комплексы, как, например, $[\text{Hg}_3\text{S}_2]\text{X}_2$.

Анионы элементов пятой группы также могут выступать в качестве координационных центров. Доказательством этому могут служить часто упоминаемые в аналитической литературе соединения, полу-

Таблица 1

Растворимость HgJ_2 в водных растворах нитрата ртути

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мол. на 1000 г воды	HgJ_2 , ммол. на 1000 г воды	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мол. 100 г воды	HgJ_2 , ммол. на 1000 г воды
0,1786	14,5	1,2123	110,3
0,3680	27,5	1,3454	129,0
0,5440	41,3	1,4334	148,0
0,7210	55,8	1,6404	175,0
0,8442	68,4	1,7712	194,8
0,9979	85,5	1,8587	209,3

ченные Полеком и Тюммелем (¹⁴): $[\text{Ag}_6\text{P}](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Ag}_6\text{As}](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Ag}_6\text{Sb}](\text{NO}_3)_3$.

Приведенная нами совокупность данных показывает, что комплексные соединения с анионами в качестве координационных центров существуют. Почти все они являются комплексами с явно выраженным ковалентным характером связи между центрами координации и аддендами. В качестве координационных центров в этом случае выступают анионы с невысоким потенциалом ионизации, а в качестве аддендов — крупные катионы с высоким электронным сродством.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступило
16 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, Л., 1936, стр. 253.
² А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., 1945.
³ В. А. Кистяковский, *Zs. phys. Chem.*, **6**, 97 (1890). ⁴ В. А. Кистяковский, *ЖРФХО*, **33**, 480 (1901). ⁵ К. Б. Яцимирский, *ЖОХ*, **20**, 1404 (1950). ⁶ А. Г. Бергман, *Справочник техн. энциклопедии*, **7**, М., 1931. ⁷ Н. С. Домбровская, *Справочник техн. энциклопедии*, **7**, М., 1931. ⁸ И. А. Каблук, *Zs. phys. Chem.*, **65**, 121 (1909). ⁹ К. Hellwig, *Zs. anorg. Chem.*, **25**, 157 (1900). ¹⁰ Т. М. Lowry, *Proc. Roy. Soc.*, **91**, 53 (1914). ¹¹ G. McP. Smith and W. L. Semon, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1325 (1924). ¹² J. W. Booknight and G. McP. Smith, *ibid.*, **61**, 28 (1939). ¹³ F. Parmentier, *C. R.*, **114**, 299 (1892); *Zbl.*, **1**, 475 (1892). ¹⁴ T. Poleck u. K. Thümmel, *Ber.*, **16**, 2435 (1883). ¹⁵ A. Baroni, *Zbl.*, **2**, 2758, 1939.