Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ХИМИЯ

Я. И. ТУРЬЯН

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТУ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 31 XII 1954)

Несмотря на огромное влияние, которое оказывает природа растворителя на устойчивость комплексных соединений, вопрос этот в литературе освещен крайне недостаточно. К настоящему времени подробно изучены лишь константы нестойкости комплексных соединений в водных растворах (1).

В предыдущей работе (2) нами совместно с А. Л. Маркманом было исследовано влияние добавок этилового спирта к водным растворам на константу нестойкости K_c и координационное число p иодистых комплексов кадмия. При этом применялся полярографический метод определения K_c и p. Найденные константы нестойкости очень сильно уменьшались с увеличением содержания спирта. В то же время состав комплексного иона $[CdJ_4]^{2-}$ оставался неизменным. Целью настоящего сообщения является обсуждение количественной зависимости, характеризующей наблюдавшееся (2) изменение константы нестойкости с изменением природы растворителя.

Как известно, для обратимого процесса распада комплексного иона

$$[MX_p]^{n-pb} \rightleftarrows M^{n+} + pX^{b-} \qquad (1)$$

изменение термодинамического потенциала в стандартных условиях ΔZ_0 связано с константой нестойкости уравнением

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_c. \qquad (2)$$

Часть этого изменения термодинамического потенциала, зависящая от влияния растворителя, определяется суммарной энергией процессов десольватации иона $[MX_p]^{n-pb}$ и сольватации ионов M^{n+} и X^{b-}. Для нахождения данной энергии, по аналогии с определением ее при рассмотрении констант диссоциации кислот и оснований (3), можно воспользоваться приближенной электростатической теорией сольватации Борна (4). При помощи уравнения Борна (4) и уравнения (1) легко получить следующую зависимость, характеризующую влияние растворителя на константу нестойкости комплексного иона

$$-RT \ln K_c = \text{const} + \frac{Ne^2}{2D}\left(\frac{Z^2_{M^{n+}}}{r_{M^{n+}}} + \frac{pZ^2_{X^{b-}}}{r_{X^{b-}}} - \frac{Z^2_{[MX_p]^{n-pb}}}{r_{[MX_p]^{n-pb}}}\right), \qquad (3)$$

где const не зависит от природы растворителя; D — диэлектрическая постоянная раствора; $Z_{M^{n+}}$, $Z_{X^{b-}}$, $Z_{[MX_p]^{n-pb}}$ — заряды соответствующих ионов; $r_{M^{n+}}$, $r_{X^{b-}}$, $r_{[MX_p]^{n-pb}}$ — эффективные радиусы соответствующих ионов, несколько большие, чем кристаллохимические или термохимические ионные радиусы.

Хотя содержащиеся в уравнении (4) эффективные ионные радиусы чаще всего находят эмпирическим путем ([5]), тем не менее имеется возможность достаточно точно проверить правильность уравнения (3). Действительно, при проведении исследования констант нестойкости в близких по природе смешанных растворителях (например, вода — спирт) в не очень большом интервале изменений концентраций растворителей можно принять, что эффективные ионные радиусы остаются постоянными. Если при этом еще обнаружено, как в нашем исследовании иодистых комплексов кадмия ([2]), что состав комплекса также остается постоянным, то при правильности уравнения (4) между $-\lg K_c$ и $1/D$ должна существовать линейная зависимость

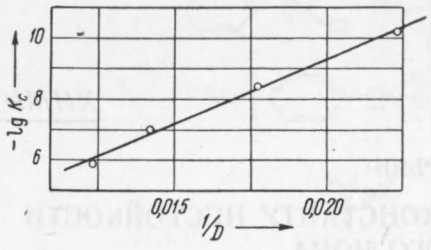


Рис. 1

$$-\lg K_c = \text{const} + \frac{B}{D}, \qquad (4)$$

где B — не зависит от природы растворителя. Уравнение (4) применительно к константам диссоциации кислот и оснований ([3]), как и аналогичное уравнение для нормальных потенциалов (уравнение Бродского ([6])), уже проверялось, и при соблюдении указанных выше ограничений удалось наблюдать ожидаемую линейную зависимость. А. Л. Маркман и Я. И. Турьян ([7]) также показали при помощи полярографического метода наличие очень четкой линейной зависимости между нормальными потенциалами Tl, Cd, Pb и $1/D$. Здесь уместно отметить, что если работать с различными растворителями (абсолютными) и сохранять в расчетах ионные радиусы постоянными, то электростатическая теория сольвации приводит к значительным отклонениям от опытных данных ([8]).

Представляло интерес проверить уравнение (4) на примере найденных нами ([2]) констант нестойкости иодистых комплексов кадмия в водно-спиртовых растворах. Поскольку максимальная концентрация спирта не была очень большой (65%), можно было в первом приближении принять неизменность эффективных ионных радиусов. Проверка уравнения (4) проводилась построением графика зависимости $-\lg K_c$ ([2]) от $1/D$ (рис. 1). Использованные при этом диэлектрические постоянные водно-спиртовых растворов приведены в работе ([7]). Как видим, между величинами $-\lg K_c$ и $1/D$ существует отчетливая линейная зависимость, т. е. уравнение (4) подтверждается и на примере изучения констант нестойкости комплексного иона в смешанном растворителе. Из рис. 1 находим

$$-\lg K_c = 1{,}1 + \frac{415}{D}. \qquad (6)$$

Интересно отметить, что при $D = \infty$ можно получить значение K_c ($-\lg K_c = 1{,}1$), соответствующее полному отсутствию электростатического влияния растворителя на процесс диссоциации комплекса.

Кишиневский государственный
университет

Поступило
25 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Б. Яцимирский, Усп. хим., **22**, 410 (1953). [2] А. Л. Маркман, Я. И. Турьян, ЖОХ, **22**, 1926 (1952). [3] С. Глесстон, Введение в электрохимию, 1951, стр. 434. [4] M. Born, Zs. Physik, **1**, 45 (1920). [5] В. А. Плескова, Усп. хим., **16**, 254 (1947). [6] А. И. Бродский, Zs. phys. Chem., **121**, 1 (1926); ЖРФХО, ч. физ., **61**, 535 (1930). [7] А. Л. Маркман, Я. И. Турьян, ЖОХ, **22**, 1715 (1952). [8] A. Macfarlane, H. Hartley, Phil. Mag., **20**, 611 (1935).