

Санкт-Петербургский государственный университет

**Термодинамические аспекты
процессов образования внутрисферных
и внешнесферных комплексов
ионов металлов**

Санкт-Петербург

2018

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт Химии

Кафедра электрохимии

Краткий конспект лекций

по курсу «Электрохимия комплексных соединений»
для студентов Санкт-Петербургского университета
по направлениям «Химия», «Химия, физика и механика
материалов»

Составители: к.х.н., ст. преподаватель Иванов В.Д.

к.х.н., доцент Левин О.В.

Рецензенты: д. х. н. Поваров В.Г.,

к. х. н. Селютин А.А.

Рекомендовано УМК, протокол № 06/91-04-14 от 14.10.2016

Содержание.

1. Предисловие	5
2. Общие положения	6
3. Понятие о жестких и мягких донорах и акцепторах	8
4. Термодинамика процессов внутрисферного комплексообразования (случай монолигандного комплекса)	11
5. Особенности термодинамики ступенчатого внутрисферного комплексообразования	22
6. Термодинамические особенности образования хелатных комплексов	32
7. Термодинамика образования внешнесферных комплексов	39
8. Литература	33
9. Приложение: учебная программа курса и рекомендованная литература; вопросы для контроля знаний студентов	54

Посвящается памяти В. И. Кравцова

1. Предисловие.

Курс лекций «Электрохимия комплексов металлов» был создан проф. В. И. Кравцовым, который десятилетиями читал его на кафедре электрохимии. К сожалению, книга, написанная В. И. Кравцовым специально для этого курса [1], не освещает ряд вопросов, включенных в программу лекций, так как курс постоянно обновлялся, дополнялся и совершенствовался.

Как человек, слушавший замечательные лекции В. И. Кравцова в начале 80-х годов (еще до выхода упомянутой монографии), могу засвидетельствовать, что вопросы термодинамики комплексообразования на них поднимались в достаточно полном объеме. Однако жесткие издательские рамки не позволили Валерию Ильичу включить этот материал в его книгу.

Приводимые далее данные по термодинамике реакций образования комплексов, взятые из старых статей, были переведены в систему СИ; значительная часть этой работы была проделана В. И. Кравцовым. Автор благодарен ему за предоставленные табличные материалы.

В. И. Кравцов всегда старался как можно более полно изучить химию комплексов, прежде чем изучать их электрохимическое поведение. И в его монографии [1], и в лекциях много внимания уделялось химическим свойствам комплексов: их строению, реакциям, всему тому, что может повлиять на их электрохимические реакции.

2. Общие положения.

Рассмотрим равновесие реакции комплексообразования между ионом металла M^{z+} и лигандом X (заряды лиганда и образующихся комплексов для простоты опущены). Необходимо учесть возможность ступенчатого комплексообразования, в результате которого в растворе одновременно находятся комплексы с различным координационным числом, вплоть до максимального, равного n :



Равновесие каждой из этих стадий можно охарактеризовать ступенчатой константой устойчивости (K) и общей константой устойчивости (β):

$$K_i = \frac{[MX_i]}{[MX_{i-1}][X]} \tag{2}$$

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M^{z+}][X]^i} \tag{3}$$

Тем не менее, такое рассмотрение химии реакций комплексообразования не вполне точно по нескольким причинам:

1) Подобная запись реакций не учитывает молекулы воды, которые находятся в координационной сфере иона металла. Такой подход является традиционным, поскольку в водных растворах концентрация воды является практически постоянной величиной, и провести изучение вклада молекул воды в образование комплекса весьма сложно. Формализованный способ учета роли молекул воды будет рассмотрен позднее, при изложении термодинамики образования хелатных комплексов, где он оказался достаточно полезен.

2) Не учитывается возможность внешнесферного комплексообразования с тем же самым лигандом. Обычные методы анализа химических равновесий не позволяют отличить внешнесферные и внутрисферные комплексы $M(H_2O)_6 \cdot X$ и $M(H_2O)_5 X$. Поэтому, по сути, уравнение (2) для простейшей реакции образования монокоординированного комплекса должно быть записано таким образом:

$$K_1 = \frac{[M(H_2O)_6 \cdot X] + [M(H_2O)_5 X]}{[M(H_2O)_6][X]} \quad (4)$$

3) Не учитывается ассоциация комплекса с ионами фонового электролита. Можно определенно заявить, что под концентрацией комплекса $[MX_i]$ понимают сумму концентраций ионных ассоциатов различного состава:

$$[MX_i] = \sum_x \sum_y \sum_z [MX_i(H_2O)_x(B^{z_B+})_y(A^{z_A-})_z] \quad (5)$$

где В и А – ионы фонового электролита. Такая ассоциация весьма затрудняет, например, исследование внешнесферных комплексов.

Как уже говорилось, учет подобных вопросов является весьма сложным. Традиционно они не рассматриваются при изучении реакций образования комплексов, за исключением тех случаев, когда доли образующихся внутрисферных и внешнесферных комплексов становятся соизмеримы. Такая ситуация наблюдается, например, при образовании сульфатных комплексов ионами металлов первого переходного ряда или ионом алюминия.

3. Понятие о жестких и мягких донорах и акцепторах.

При изучении комплексообразования в растворе было установлено [2], что катионы металлов можно условно разделить на две группы. Одну группу составляют трудно поляризуемые ионы, которые обычно имеют небольшой радиус и нередко - высокий заряд. Подобные ионы предпочитают образовывать комплексы с трудно поляризуемыми лигандами, в основном за счет электростатических взаимодействий. Вторую группу составляют легко поляризуемые катионы, которые образуют наиболее прочные комплексы с легко поляризуемыми лигандами, причем связь в таких комплексах носит преимущественно ковалентный характер. Арланд назвал эти группы класс «а» и класс «б», указав также, что существует переходная группа ионов,

свойства которой являются промежуточными между ионами классов «а» и «б». Впоследствии Пирсон, рассмотрев комплексообразование как взаимодействие кислоты и основания по Льюису, существенно расширил подход к этой проблеме [3]. Вместе с ионами металлов рассматривались также акцепторы электронов органической природы, что сделало концепцию Пирсона (называемую сокращенно теория ЖМКО, т.е. жестких и мягких кислот и оснований) общеприменимой в химии. Кроме данных по химическому равновесию, как в [2], Пирсон рассматривал и кинетические данные. Трудно поляризуемые кислоты Льюиса Пирсон назвал жесткими акцепторами, легко поляризуемые – мягкими акцепторами. По критерию поляризуемости основания Льюиса тоже делятся на жесткие и мягкие.

Если же рассматривать модель Пирсона применительно к комплексам металлов, то к жестким акцепторам (класс «а» по терминологии Арланда) относятся, например, следующие ионы: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Для них обычно проявляется характерная последовательность констант устойчивости в комплексах со следующими донорными атомами: $\text{F} \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$; $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$; $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$. Типичными мягкими акцепторами (класс «б») являются Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Tl^{3+} , Pd^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} . Для них порядок предпочтения донорных атомов будет таким: $\text{F} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \ll \text{I}^-$; $\text{O} \ll \text{S} \approx \text{Se} \approx \text{Te}$; $\text{N} \ll \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$.

Кроме того, определенная часть ионов, которые не являются типичными представителями ни жестких, ни мягких акцепторов, образуют промежуточную группу: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} .

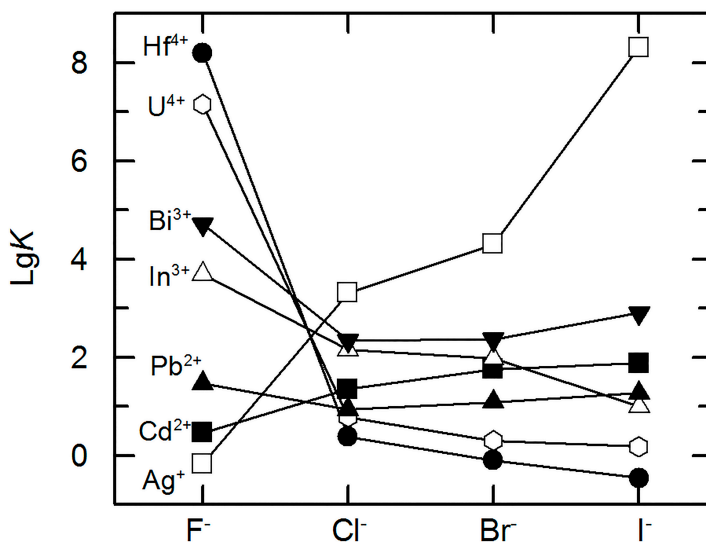


Рис. 1. Значения констант моногалогенидных комплексов ионов различных металлов (построено по данным [4]).

В качестве иллюстрации на рисунке 1 приведены значения логарифма константы устойчивости галогенидных комплексов различных металлов. Видно, что ионы гафния, урана и индия ведут себя как типичные жесткие акцепторы, а ионы серебра и кадмия – как типичные мягкие акцепторы. Остальные металлы проявляют некоторые промежуточные свойства. Например, для висмута наблюдается небольшой рост константы устойчивости в ряду от

хлорида к иодиду, но наиболее устойчивым все же является фторидный комплекс. Это можно объяснить значительным вкладом электростатических взаимодействий при образовании комплекса ионом со столь высоким зарядом.

4. Термодинамика процессов внутрисферного комплексообразования (случай монолигандного комплекса).

Термодинамические аспекты комплексообразования неоднократно изучались в работах Арланда, Нанколласа и других исследователей. Изменение свободной энергии Гиббса в ходе образования комплекса может быть вычислено из данных по константе устойчивости с помощью известного соотношения:

$$\Delta G_i = -RT \ln K_i \quad (6)$$

Изменение энтальпии можно получить с помощью калориметрических измерений либо из температурной зависимости константы устойчивости. В случае прямой калориметрии справедливо следующее соотношение [5]:

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta H_{\beta_i}^0 [ML_i]}{c_M} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta H_{\beta_i}^0 \beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i} \quad (7)$$

Обозначение $\Delta H_{\beta_i}^0$ означает, что это стандартное изменение энтальпии относится к реакции образования комплекса с

координационным числом i из свободных ионов металла. В достаточно простых случаях эти данные позволяют рассчитать константы устойчивости, но обычно их предпочитают определить независимыми методами.

Таблица 1. Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) монофторидных комплексов и значения ΔH^0 ($кДж \cdot моль^{-1}$) и ΔS^0 ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$) реакций их образования при ионной силе $I = 0.5 M$ ($NaClO_4$), $25^\circ C$ [5].

Акцептор	$\lg K_1$	ΔH^0	ΔS^0
H^+	2.90	12.3	96.7
Be^{2+}	5.04	-1.7	92
Al^{3+}	6.14	4.6	134
Sc^{3+}	6.16	2.5	126
Fe^{3+}	5.17	9.8	132
Ga^{3+}	4.44	7.5	109
In^{3+}	3.75	10	105
Zn^{2+}	0.73	~ 6.3	~ 33
Cd^{2+*}	0.46	5.2	26
Hg^{2+}	1.03	~ 3	~ 33

* - определено при ионной силе 1.0 M

В таблице 1 приведены данные по комплексообразованию различных металлов с типичным жестким донором – фторид-ионом. Из данных таблицы видно, что в случае образования прочных комплексов с высокозарядными ионами (Al^{3+} , Sc^{3+} и др.),

являющимися жесткими акцепторами, ΔH^0 обычно невелико и нередко положительно. Тем самым энтальпийный фактор мало влияет на ход реакции. В то же время наблюдается весьма значительное увеличение энтропии. Такая ситуация типична для реакций между жесткими донорами и акцепторами. Несмотря на сильные ионные взаимодействия, которые, казалось бы, должны приводить к благоприятному энтальпийному эффекту, такие ионы очень сильно акватированы, и энергия, затрачиваемая на частичную дегидратацию, компенсирует или даже часто немного превышает энергетический выигрыш от кулоновского взаимодействия. В то же время частичное разрушение гидратной оболочки при образовании комплекса высвобождает определенное количество молекул воды, поэтому энтропия резко повышается. Следует заметить, что здесь надо учитывать не только отщепившиеся молекулы первичной гидратной оболочки, но и вторичной; уменьшение суммарного заряда (по абсолютной величине) реагирующих частиц при комплексообразовании позволяет ожидать заметного снижения числа молекул воды именно во вторичной гидратной сфере.

При взаимодействии фторид-иона с мягкими акцепторами (в таблице приведены данные для Cd^{2+} и Hg^{2+}) и с ионами промежуточной группы металлов (Zn^{2+}) изменение энтальпии также невелико и обычно положительно. Как и в случае взаимодействия с жесткими акцепторами, реакция протекает за счет энтропийного эффекта, но в случае мягких акцепторов он намного меньше: подобные ионы плохо акватированы, обычно их

относят к ионам, разрушающим структуру воды. Вследствие этого в ходе реакции высвобождается намного меньше молекул воды, и энтропийный эффект будет заметно более умеренный.

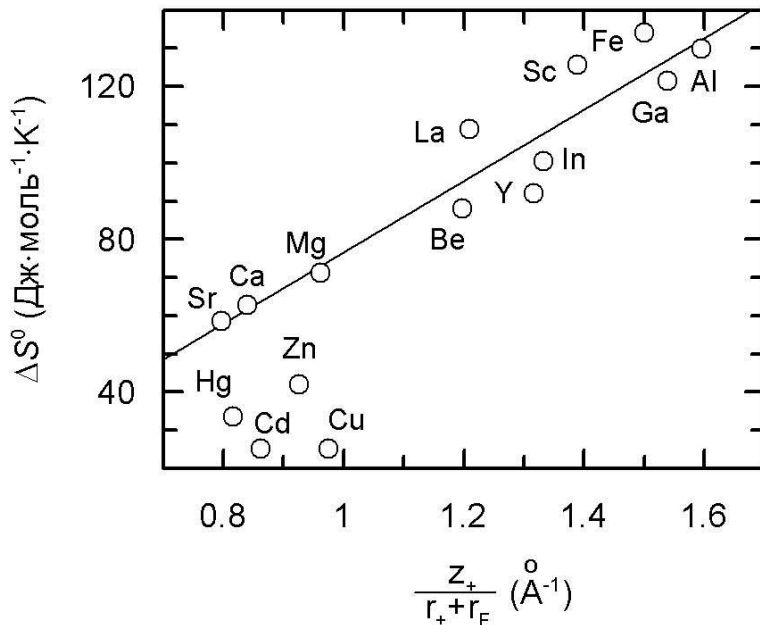


Рис. 2. Зависимость изменения энтропии при образовании фторидных комплексов от заряда и радиуса ионов (построено по данным [4]).

Если взаимодействия в подобных комплексах определяются в основном электростатикой, а их устойчивость – энтропийным эффектом, то должна существовать корреляция между ними. Хефтером было показано [4], что для фторидных комплексов жестких акцепторов соблюдается неплохая линейная зависимость ΔS^0 от заряда иона, деленного на сумму радиусов ионов металла и

фторид-иона. В то же время мягкие акцепторы и ионы промежуточной группы не попадают на эту зависимость (рис. 2).

В таблице 2 приведены данные по комплексам ионов металлов с умеренно мягкими донорами: хлорид- и бромид-ионами; не вполне надежные данные для мало устойчивых комплексов здесь и далее взяты в скобки. Хлорид и бромид - не слишком хорошо акватированные ионы, которые относят к ионам, разрушающим структуру воды, хотя считается, что хлорид все же акватирован в лучшей степени. Интерпретация приведенных данных не столь очевидна. Несомненно, что реакция этих ионов с типичными жесткими акцепторами протекает за счет энтропийного эффекта, тогда как положительный энтальпийный эффект противодействует протеканию реакции, причем он может быть относительно большим. Это приводит к образованию сравнительно слабых комплексов даже с хлоридом, несмотря на высокие положительные значения изменения энтропии. При реакции с типичными мягкими акцепторами (Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+}) изменение энтальпии становится отрицательным. Выигрыш в энергии по сравнению с эффектами частичной дегидратации говорит о том, что связь в комплексе в данном случае носит в заметной степени ковалентный характер. Степень мягкости акцептора на изменение энтропии для этих лигандов влияет лишь в небольшой степени.

Таблица 2. Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) монохлоридных и монобромидных комплексов и значения ΔH^0 ($kJ \cdot mol^{-1}$) и ΔS^0 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) реакций их образования, 25 °C [5].

Акцептор	Ионная сила	Cl ⁻			Br ⁻		
		lgK ₁	ΔH^0	ΔS^0	lgK ₁	ΔH^0	ΔS^0
Cr ³⁺	5.1	-0.7	28	75	-	-	-
	4.4	-0.7	25	71	(-2.6)	(21)	(21)
Fe ³⁺	1	0.46	17.6	70	-	-	-
Sn ²⁺	3	1.15	11	59	0.73	5.8	33
Ag ⁺	$I = 0$	3.3	-11.3	25	-	-	-
Cd ²⁺	3	1.54	-0.42	29	1.76	-4.1	20
Hg ²⁺	3	7.10	-24.3	54	9.40	-40	45
Tl ³⁺	4	7.48	-25	58	9.51	-37	56
Pd ²⁺	$I = 0$	6.2	-33	~ 0	-	-	-

В таблице 3 приведены термодинамические данные по образованию комплексов металлов с намного более мягкими лигандами, иодидом и цианидом. Обратите внимание на то, что это данные, отвечающие образованию высшего комплекса из свободного иона, на что указывает индекс β . Цианид-ион Арланд считает наиболее мягким среди галогенидов и псевдогалогенидов [5]. Судя по большим отрицательным значениям изменения энтальпии, он способен образовывать ковалентные связи даже с теми ионами, для которых это совершенно не свойственно: Zn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺. При этом благоприятный энтальпийный эффект для ионов Fe²⁺ (в расчете на одну связь) сопоставим с эффектом для

Таблица 3. Константы устойчивости K_4 иодидных и цианидных комплексов металлов и значения $\Delta H_{\beta_4}^0$ (кДж·моль⁻¹) и $\Delta S_{\beta_4}^0$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) реакций их образования, 25 °С [5].

Ак- цеп- тор	Ион- ная сила	I ⁻			CN ⁻		
		$\lg\beta_4$	$\Delta H_{\beta_4}^0$	$\Delta S_{\beta_4}^0$	$\lg\beta_4$	$\Delta H_{\beta_4}^0$	$\Delta S_{\beta_4}^0$
Zn ²⁺	1	-	-	-	-	-113	-
	$I = 0$	-	-	-	16.7	-103	-27.2
Cd ²⁺	3	6.53	-29.3	26.4	18.8	-122	-51.5
Hg ²⁺	3	-	-	-	40.8	-265	-142
	0.5	29.8	-185	-51.9	-	-	-
Ni ²⁺	$I = 0$	-	-	-	30.2	-181	-29
Fe ²⁺	$I = 0$	-	-	-	37.2*	-395*	-496*
Fe ³⁺	$I = 0$	-	-	-	41.0*	-293*	-144*

* - приведены данные для координационного числа 6, т.е. β_6 .

ионов ртути, типичного мягкого акцептора. Возможно, это связано с тем, что цианид-ионы являются σ -донорами и π -акцепторами. За счет акцепторного взаимодействия они могут установить более прочную связь с ионами Fe²⁺; у ионов цинка и ртути d-электронная оболочка заполнена, и подобный эффект не возможен.

Из данных таблиц 2 и 3 можно заключить, что взаимодействие типичных мягких акцепторов и мягких доноров протекает за счет энтальпийного эффекта, связанного с

Таблица 4. Наиболее простой жесткий и наиболее простой мягкий акцепторы. Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) комплексов, значения ΔH^0 (кДж·моль $^{-1}$) и ΔS^0 (Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$), 20 °С [6].

$B^{\lambda-} + H^+ \rightarrow HB^{1-\lambda}$				$B^{\lambda-} + CH_3Hg^+ \rightarrow CH_3HgB^{1-\lambda}$			
$HB^{1-\lambda}$	lgK_1	ΔH	ΔS	$CH_3HgB^{1-\lambda}$	lgK_1	ΔH	ΔS
HF	2.9	11	94	CH_3HgF	1.5	-	-
HCl	(-7)	(60)	(70)	CH_3HgCl	5.2	-25	14
HOH	15.9	-57.3	108	CH_3HgOH	9.4	-36	58
HSR	9.54	-27	90	CH_3HgSR	16.1	-82.8	-26
HNH_3^+	9.62	-53.6	1.4	$CH_3HgNH_3^+$	7.68	-	-
HPR_3^+	8.2	-35	39	$CH_3HgPR_3^+$	14.7	-94.6	-41
HCN	9.17	-45.6	20	CH_3HgCN	14.0	-92.5	-47

PR₃: (C₂H₅)₂P-CH₂-CH₂-OH

HSR: HS- CH₂-CH₂-OH

образованием прочной ковалентной связи, причем по мере роста степени мягкости лиганда этот эффект возрастает. С энтропийным эффектом не все настолько очевидно, но по мере движения от хлорида к цианиду есть явная тенденция к уменьшению этого эффекта от достаточно больших и благоприятных положительных значений для хлорида (даже для комплекса с типичным мягким акцептором – ртутью), до неблагоприятных отрицательных значений для цианида. Эта тенденция отражает снижение степени гидратации аниона, образующего комплекс. Если хлорид-анион относительно сильно гидратирован, то цианид-ион гидратирован очень плохо и сильно разрушает структуру воды. В результате образуемые им комплексы, особенно с многозарядными ионами металлов, оказываются гидратированы лучше, чем сам цианид, что приводит к отрицательным изменениям энтропии в ходе реакции образования комплекса.

Часть приведенных в таблице 3 данных не совсем согласуется с обычным мнением, что жесткие акцепторы образуют наиболее прочные соединения с жесткими донорами (и наоборот). Некоторые варианты сочетания ионов и лигандов различной степени жесткости или мягкости могут быть еще более неожиданными, что иллюстрируют данные таблицы 4, взятой из работы Шварценбаха [6]. В ней приведены термодинамические данные по комплексообразованию наиболее простого жесткого акцептора – иона водорода, и наиболее простого мягкого акцептора – катиона метилртути. При взаимодействии иона

водорода с жестким донором – гидроксил-ионом – кроме ожидаемого высокого и благоприятного положительного энтропийного эффекта наблюдается также весьма высокий отрицательный энтальпийный эффект, что должно говорить об образовании ковалентной связи. В этом нет ничего неожиданного, так как получающийся «комплекс» является молекулой воды, в которой ковалентная связь, несомненно, есть. Примерно таким же образом ведет себя тиольный лиганд; высокое положительное изменение энтропии здесь несколько неожиданно из-за его очевидной мягкости. При этом термодинамические характеристики реакций иона водорода с аммиаком, цианидом и фосфином скорее напоминают характеристики реакций между мягкими акцепторами и донорами. В этих случаях образование ковалентных связей также несомненно.

Особые свойства цианид-иона, который способен образовывать ковалентные связи даже с ионами Zn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , уже обсуждались ранее. Ковалентная связь с ионом водорода для него вполне естественна, так как при этом образуется очень слабо диссоциированная синильная кислота.

Данные правой половины таблицы также достаточно любопытны: комплекс катиона метилртути с жестким донором – гидроксил-ионом – оказался весьма прочным, прочнее хлоридного, и достаточно высокое отрицательное изменение энтальпии говорит о ковалентном характере связи в данном комплексе. Это коррелирует с тем, что катион Hg^{2+} занимает второе место по

интенсивности гидролиза среди всех двухзарядных ионов, с константой $pK_1 \approx 3.4$; первое место здесь занимает ион Pd^{2+} , тоже типичный мягкий акцептор, с $pK_1 \approx 2.5$ [7]. Ион палладия образует комплексы сильного поля практически со всеми лигандами, и эти комплексы должны иметь сильно выраженный ковалентный характер связи. Можно полагать, что и ион ртути с его высоким сродством к электрону способен создать ковалентную связь даже с таким жестким донором, как гидроксил-ион, что подтверждается приведенными в таблице термодинамическими данными.

5. Особенности термодинамики реакций ступенчатого образования внутрисферных комплексов металлов.

При последовательном ступенчатом образовании комплексов с одним и тем же лигандом обычно наблюдается падение величины каждой ступенчатой константы устойчивости примерно на полпорядка или больше. Часто это объясняют тем, что вхождение каждого следующего лиганда во внутреннюю координационную сферу катиона становится все менее вероятным, причем расчеты дают снижение каждой последующей константы на полпорядка [8]. Вероятностные факторы отражаются на величине энтропийного эффекта реакции. При последующем рассмотрении имеющихся экспериментальных данных по комплексам жестких акцепторов и жестких доноров можно убедиться, что именно энтропийный фактор ответственен за снижение последовательных ступенчатых констант устойчивости, то есть приведенное выше мнение не лишено оснований. Однако с

комплексами, образованными мягкими катионами и катионами переходной группы, все может быть намного сложнее.

В таблице 5 приведены термодинамические данные, характеризующие ступенчатое комплексообразование различных катионов с фторид-анионом. Не надо удивляться появлению второй стадии комплексообразования у однозарядного иона водорода: при этом образуется так называемый бифторид-ион, в котором два фторид-аниона связаны с одним и тем же ионом водорода. Этот анион достаточно устойчив, его соли можно выделить в твердом виде. Ни один другой анион кроме фторида на образование подобной структуры не способен.

Из данных таблицы видно, что при последовательном образовании фторидных комплексов с типичными жесткими акцепторами (ионами гафния, урана, железа и т.п.) энтальпийный эффект меняется незначительно, тогда как энтропийный эффект последовательно уменьшается. Некоторые особенности комплексообразования ионов индия и гафния, возможно, связаны с погрешностью измерения. Тем самым рассмотренный ранее вероятностный подход к изменению последовательных констант устойчивости комплексов выглядит оправданным.

Таблица 5. Термодинамические величины, характеризующие ступенчатое образование фторидных комплексов при 25 °С [9]. Единицы измерения приведены в системе СИ.

M^{z+}	I	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔH_3^0	ΔH_4^0	ΔS_1^0	ΔS_2^0	ΔS_3^0	ΔS_4^0
Zr ⁴⁺	4	9.46	7.80	6.45	5.70	-5.3	-4.6	1	-10	163	134	126	75
Hf ⁴⁺	4	8.99	7.51	6.51	5.61	-3.0	-2.8	3.4	-15	162	134	136	56
U ⁴⁺	4	8.97	6.65	5.42	-	-5.4	2.4	5	-	154	135	120	-
Fe ³⁺	0.5	5.17	3.93	2.91	-	9.83	5.3	3.8	-	132	93	68	-
In ³⁺	1	3.69	2.84	2.11	1.26	9.20	7.6	13.8	-	101	80	87	-
UO ₂ ²⁺	1	4.54	3.45	2.44	1.5	1.70	0.4	0.3	2.1	92.5	67.2	47.5	21
Cd ²⁺	1	0.46	0.09	-	-	5.1	-3.0	-	-	26	-8	-	-
H ⁺	1	2.96	0.52	-	-	12.17	2.9	-	-	97.4	19.8		

Также в этой таблице для сравнения приведен мягкий акцептор – ион кадмия. Из-за образования в этом случае очень слабого комплекса термодинамические данные могут быть не вполне корректны. Тем не менее, показателен весьма малый вклад энтропийного эффекта в энергетику комплексообразования, при сравнении с типичными жесткими акцепторами.

Таблица 6. Термодинамические величины, характеризующие ступенчатое образование сульфатных комплексов при 25 °С [9]. Единицы измерения приведены в системе СИ.

M^{z+}	I	$\lg K_1$	$\lg K_2$	ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔS_1^0	ΔS_2^0
Th ⁴⁺	2	3.30	2.42	20.9	19.5	133	111
Sc ³⁺	0	4.05	1.67	26.4	16.6	166	87
Y ³⁺ {	0	3.35	2.00	15.1	3.1	115	49
	2	1.2	0.44	16.9	6.3	80	30
La ³⁺	0	3.51	1.86	13.6	5.3	113	53
In ³⁺	0	3.03	1.96	29.1	-7.3	156	13
UO ₂ ²⁺	1	1.81	0.95	18.2	16.9	96	75

В таблице 6 приведены данные по ступенчатому комплексообразованию сульфатных комплексов. Сульфат-ион, несомненно, является жестким донором. Энтальпийный фактор, как правило, не играет заметной роли в изменении последовательных констант устойчивости сульфат-иона, тогда как энтропийный фактор имеет решающую роль. Величины этого фактора сопоставимы с данными для фторидных комплексов, так

как сульфат-ион, как и фторид, принадлежит к классу сильно гидратированных ионов, повышающих структурируемость воды. Тем не менее, из данных таблицы 6 видно, что наибольший энтропийный эффект наблюдается при экстраполяции данных по комплексообразованию с сульфатом на растворы с нулевой ионной силой. С чем это вызвано?

Высокозарядный сульфат-ион легко образует ионные ассоциаты с катионами в сравнительно концентрированных растворах фонового электролита (этот вопрос будет подробнее рассмотрен в разделе 7 данного пособия). Образование этих ассоциатов частично разрушает гидратную оболочку сульфат-ионов, и вследствие этого величина энтальпийного эффекта становится меньше, чем в условных бесконечно разбавленных растворах.

При присоединении второго сульфат-иона благоприятный энтропийный эффект заметно уменьшается, гораздо сильнее, чем в случае фторид-ионов. Это можно объяснить резким снижением заряда координирующей лиганд частицы после образовании комплекса с первым сульфат-ионом. Присоединение второго лиганда становится менее выгодно, так как он реагирует с менее высокозарядным ионом.

Термодинамические данные о ступенчатом комплексообразовании типичных мягких лигандов приведены в таблице 7. Следует учесть, что комплексы с высоким координационным

Таблица 7. Термодинамические данные по последовательному комплексообразованию мягких лигандов при 25 °С [9]. Единицы измерения приведены в системе СИ.

M ⁿ⁺	I	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄	ΔH ₁ ⁰	ΔH ₂ ⁰	ΔH ₃ ⁰	ΔH ₄ ⁰	ΔS ₁ ⁰	ΔS ₂ ⁰	ΔS ₃ ⁰	ΔS ₄ ⁰
Хлорид													
Pd ²⁺	1	4.47	3.27	2.40	1.4	-12.68	-10.8	-10.7	-14.3	43.0	27	13	-22
Hg ²⁺	3	7.07	6.91	0.75	1.40	-24.2	-27.2	-4.3	-6.2	54	41	0	5
Cd ²⁺	3	1.59	0.65	0.17	-	-0.42	0.08	7.7	-	28.9	12.6	29	-
Tl ³⁺	4	7.51	5.79	3.40	2.79	-25.3	-16.9	-4.5	-0.7	59	54	50	51
In ³⁺	2	2.10	1.51	(-0.25)	-	5.14	3.3	(33)	-	57.3	40	(108)	-
Бромид													
Hg ²⁺	3	9.41	8.59	2.77	1.5	-40.0	-40.2	-10.8	-18.6	46	30	17	-34
Cd ²⁺	3	1.76	0.58	0.98	0.37	-4.10	-2.38	7.2	1.3	19.6	3	43	11
Tl ³⁺	4	9.51	7.37	5.44	4.12	-37.49	-25.5	-19.2	-9.0	56.1	55	41	49
In ³⁺	2	1.98	0.60	-	-	1.97	5.6	-	-	44.4	31	-	-
Иодид													
Hg ²⁺	0.5	12.9	11.0	6.95*		-75.3	-67.8	-42.0*		-6.2	-18	-25*	
Cd ²⁺	3	2.08	0.70	2.14	1.6	-9.46	-0.8	-3.1	-15.9	8.4	10	31	-23

* - Сумма третьей и четвертой ступени

числом, образуемые жесткими катионами, для мягких лигандов обычно не устойчивы (за исключением цианида, и то для некоторых ионов переходных металлов типа Fe^{3+}). Поэтому в приводимые в таблице данные не попал ни один типичный жесткий катион, кроме иона индия, но и для него можно достоверно говорить не более чем о двухкоординированном комплексе с хлорид- и бромид-ионами.

При рассмотрении данных таблицы 7 видно, что при присоединении к мягкому акцептору мягкого донора в некоторых случаях (как с комплексами Tl^{3+}) энтропийный эффект при присоединении последующих лигандов практически не меняется, но наблюдается уменьшение энтальпийного эффекта. Это можно связать со стерическим эффектом, когда присоединение каждого нового лиганда вызывает отталкивание от уже координированного. Более сложную картину показывают ионы ртути, у которых из-за электронного строения этих ионов комплексы по первой и второй, а также по третьей и четвертой ступени попарно имеют близкую устойчивость. Аномальную картину в плане констант устойчивости показывает также близкий сосед ртути по периодической таблице, кадмий.

В таблице 8 приведены данные о данных по термодинамике последовательного комплексообразования аммиачных комплексов, взятые из обзора [10]. Следует отметить, что хотя молекула аммиака мало поляризуема, она ведет себя как лиганд, близкий по свойствам к мягким донорам: нет ни одного достаточно

Таблица 8. Термодинамические данные по последовательному комплексообразованию с аммиаком ионов различных металлов [10].

M^{z+}	i	$\lg K_i$	$-\Delta G_i,$ кДж/моль	$-\Delta H_i,$ кДж/моль	$-\Delta S_i,$ Дж/моль·К
Co(II)	1	2.06 ± 0.02	12.3 ± 0.1	11.8 ± 0.2	-2 ± 1
	2	1.65 ± 0.02	9.4 ± 0.1	12.0 ± 0.2	9 ± 1
	3	1.10 ± 0.03	6.27 ± 0.2	11.9 ± 0.4	19 ± 2
	4	0.75 ± 0.05	4.28 ± 0.3	12.3 ± 0.6	27 ± 3
	5	0.22 ± 0.05	1.25 ± 0.3	11.8 ± 0.9	35 ± 4
	6	-0.6 ± 0.1	-3.4 ± 0.6	11 ± 2	48 ± 9
Cu(II)	1	4.24 ± 0.02	24.2 ± 0.1	23.9 ± 0.2	-1 ± 1
	2	3.59 ± 0.02	20.4 ± 0.1	23.6 ± 0.2	17 ± 1
	3	2.97 ± 0.02	17.0 ± 0.2	22.8 ± 0.3	20 ± 2
	4	2.20 ± 0.15	12.5 ± 0.2	22.5 ± 0.3	33 ± 2
	5	-0.6 ± 0.1	-3.4 ± 0.6	16 ± 1	42 ± 9
Zn(II)	1	$2,4 \pm 0.1$	13.7 ± 0.6	12 ± 2	-6 ± 9
	2	$2,5 \pm 0.1$	14.3 ± 0.6	13 ± 3	-4 ± 12
	3	2.6 ± 0.2	15 ± 1	16 ± 3	3 ± 13
	4	2.3 ± 0.2	13 ± 1	20 ± 3	24 ± 13
Hg(II)	1	8.75 ± 0.09	50.0 ± 0.5	51 ± 2	-3 ± 8
	2	8.47 ± 0.05	48.4 ± 0.3	52 ± 1	12 ± 4
	3	1.0 ± 0.1	5.7 ± 0.6	8 ± 1	8 ± 5
	4	0.8 ± 0.1	4.6 ± 0.6	8 ± 1	11 ± 5
Ag(I)	1	3.3 ± 0.1	18.8 ± 0.6	22 ± 2	11 ± 9
	2	3.90 ± 0.01	22.4 ± 0.06	35 ± 1	42 ± 5
	3	-1.48 ± 0.15	-8.5 ± 0.9	2 ± 2	35 ± 10

устойчивого аммиачного комплекса с ионами металлов, являющимися типичными жесткими акцепторами. Все известные стабильные аммиачные комплексы образуются с металлами,

относящимся к мягким акцепторам и к ионам промежуточной группы. Классификация Co^{3+} , с которым аммиак дает очень устойчивый комплекс, весьма проблематична, поскольку этот высокозарядный ион образует преимущественно комплексы сильного поля, что свойственно мягким акцепторам.

Приведенные в таблице 8 данные показывают, что аммиак действительно ведет себя как типичный мягкий лиганд: комплексы образуются за счет энтальпийного эффекта, тогда как энтропийный эффект практически всегда препятствует реакции. Судя по изменению энтропии в последовательных реакциях комплексообразования, в данном случае (в пределах погрешности приводимых данных) оправдан вероятностный подход, о котором уже говорилось выше. Аномалия с практическим попарным равенством констант устойчивости для первой и второй, третьей и четвертой ступеней комплексообразования для ртути уже обсуждалась выше для галогенидных комплексов. Это – характерная черта комплексов ртути, связанная с электронным строением данного иона.

Сходным образом ведут себя термодинамические данные для других монодентатных лигандов с донорным атомом азота: пиридина, метиламина и других алкилпроизводных аммиака. Во всех случаях комплекс образуется за счет энтальпийного эффекта, тогда как энтропийный эффект препятствует реакции.

Любопытно резкое падение ступенчатой константы устойчивости аммиачного комплекса серебра при переходе от двухкоординационного комплекса к трехкоординационному; аналогичное уменьшение константы наблюдается при увеличении координационного числа комплекса меди от 4 до 5. Подобное падение было обнаружено Я. Бьеррумом в его классической монографии для аммиачных комплексов цинка при переходе от координационного числа 4 к более высоким координационным числам, равным 5 и 6. [11]. Можно утверждать, что для ионов серебра, с их характерным координационным числом 2, трехкоординационный комплекс с аммиаком мало реален (хотя в литературе для ионов Ag^+ описаны достаточно достоверные случаи образования трех- и четырехкоординированных комплексов), и «обнаружение» этого малоустойчивого комплекса с аммиаком – всего лишь экспериментальная ошибка, вызванная изменением коэффициентов активности при изменении состава раствора. Такую же ошибку совершил в свое время и Бьеррум, исследовавший аммиачные комплексы цинка [11], для которых при максимальном заполнении координационной сферы молекулами аммиака характерна тетраэдрическая конфигурация и координационное число 4. Скорее всего, данные для комплексов меди с координационными числами 5 и 6 также ошибочны. Подробнее о причинах такой ошибки написано в классической монографии Харнеда и Оуэна [12], но лучше по этому вопросу прочитать обзоры Миронова и сотр. [13] и самого Бьеррума [14].

Детальное обсуждение этого вопроса выходит далеко за рамки данного пособия.

При подробном рассмотрении данных, приведенных в таблице 8, обращает на себя внимание постоянство ступенчатых констант устойчивости комплексов аммиака с цинком. Можно утверждать, что это связано с постепенным переходом от октаэдрической структуры, свойственной аквакомплексам, к тетраэдрической, свойственной аммиачным комплексам цинка с максимальным координационным числом. Тетраэдрическая структура свойственна также сходным с аммиачными комплексам цинка $Zn(en)_2^{2+}$, где en – этилендиамин.

Необходимо отметить, что в некоторых очень редких случаях наблюдается рост ступенчатой константы устойчивости комплекса по мере присоединения следующего лиганда; такие случаи обычно связаны со значительной перестройкой электронной структуры комплекса. Примером может служить комплекс железа(II) с дипиридиллом. Для этого комплекса $K_1 = 1.6 \cdot 10^4$, $K_2 < 10^5$ (величина не может быть точно определена), $K_3 > 2 \cdot 10^7$ [15]. Резкий рост константы устойчивости при присоединении третьего лиганда связан с переходом от комплексов слабого к комплексам сильного поля и дополнительной стабилизацией комплекса. Сходная картина наблюдается при комплексообразовании фенантролина с ионами серебра(I). В этом случае $\lg K_1 = 5.02$, $\lg K_2 = 7.05$ [16]. Объяснить это явление сложно, так как для ионов серебра(I) наиболее

характерны комплексы с координационным числом 2; комплексы с координационным числом 3 и 4 (как в данном случае) известны, но мало изучены.

Кроме приведенных выше данных, основанных на термодинамике процесса комплексообразования, опубликованы и некоторые эмпирические закономерности, описывающие процесс комплексообразования ионов металлов первого переходного ряда. Такой зависимостью является, например, ряд Ирвинга – Уильямса: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, который описывает устойчивость комплексов этих ионов преимущественно с аминокарбоксилатными лигандами [17]. Обычно считается, что упрочнение комплексов от марганца до меди вызвано уменьшением ионного радиуса, тогда как падение стабильности комплексов цинка связано с отсутствием стабилизирующего эффекта кристаллическим полем лигандов для комплексов с заполненной d-электронной оболочкой. Дополнительную стабилизацию комплексов меди также обеспечивают искажения структуры, вызванные эффектом Яна-Теллера.

6. Термодинамические особенности образования хелатных комплексов.

Хелатными называются комплексы, в которых лиганд присоединен к центральному иону двумя или более донорно-акцепторными связями. Несомненно, что для этого данный лиганд должен иметь по крайней мере два донорных атома, способных

образовывать связь с ионом металла, причем они должны находиться в пространственной конфигурации, благоприятствующей образованию комплекса с одновременным участием этих атомов. Считается, что структуры, в которых в результате комплексообразования образуется пятичленный или шестичленный цикл, наиболее стабильны. Однако известны устойчивые хелатные комплексы и с иным числом атомов в координационном цикле.

Хорошо известно, что хелатные комплексы обладают повышенной стабильностью по сравнению с комплексами, образованными лигандами с одним донорным атомом. Это явление принято называть «хелатным эффектом». Для примера можно сопоставить образование комплексов некоторых ионов с аммиаком, этилендиамином (en) и пропилендиамином (pn), эти данные приведены в таблице 9.

Несомненно, что за счет индуктивного эффекта от углеводородного фрагмента атом азота в этилендиаминах и триметилендиаминах будет несколько более эффективным донором электронов, но отличие от донорных свойств аммиака будет весьма мало. Его будет абсолютно недостаточно для объяснения заметно большей устойчивости комплексов никеля с en и pn по сравнению с аммиачными комплексами.

Таблица 9. Сравнение устойчивости комплексов ионов никеля с аммиаком (обозначен как А), этилендиамином и пропилендиамином [18].

Катион	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
lgK(MA)	2.08	2.77	4.17	2.31	2.62
lgK(MA ₂)	1.60	2.22	3.51	2.38	2.07
lgK(Men)	5.99	7.77	10.73	5.92	5.63
lgK(Mpn)	-	6.38	9.8	-	-
Хелат. эффект для en	2.31	2.78	3.05	1.23	0.94
Хелат. эффект для pn	-	1.39	2.1	-	-

Существует несколько объяснений хелатного эффекта. Например, полагают, что присоединение к иону металла второго донорного атома того же лиганда при уже присоединившемся первом намного более вероятно [8]; более подробно эта точка зрения развита в работе Шварценбаха [18]. По его мнению, это подтверждает разная устойчивость хелатов, образованных этилендиамином и пропилендиамином, и цикл с меньшим числом атомов должен приводить к большему изменению энтропии. Однако более традиционным является подход, предложенный Адамсоном [19], в котором он воспользовался понятием «кратическая энтропия». Этот термин был введен известным английским физиком Рональдом Уилфридом Герни [20]. Вместо обычного представления концентраций в молярной (моляльной)

шкале Герни предложил использовать шкалу мольных долей. Для не слишком концентрированных растворов электролитов молярная концентрация воды (при 25 °С) может быть приравнена к значению для чистой воды – 55.5 моль/л. Соответственно, мольная доля некоторого компонента А в растворе будет равна

$$N_A \approx [A]/[H_2O] \quad (8)$$

где для молярной концентрации воды мы условно примем величину 55.5.

Рассмотрим теперь следствия подобного подхода для реакции замещения полидентатным лигандом нескольких монодентатных лигандов во внутренней координационной сфере комплекса, протекающей по следующему уравнению:



Уравнение для константы равновесия этого процесса, записанное в шкале мольных долей (что показывает индекс N), будет выглядеть так:

$$K_N = \frac{([MY]/[H_2O])([X]/[H_2O])^i}{([MX_i]/[H_2O])([Y]/[H_2O])} = K_c [H_2O]^{-(i-1)} \quad (10)$$

Индекс c указывает на константу равновесия, измеренную в молярной шкале. Далее мы можем написать:

$$K_N = K_c \cdot [SI]^{-\Delta n} \quad (11)$$

где Δn – приращение числа частиц в ходе реакции, а $[SI]$ – концентрация растворителя (это равенство следует из уравнения 10).

Константа равновесия реакции однозначно связана с изменением свободной энергии Гиббса (уравнение 6), поэтому можно записать:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G^{0'}}{RT} - 2.3 \cdot \Delta n \lg[SI] \quad (12)$$

Здесь и далее термодинамические величины со штрихом приведены для концентраций в молярной шкале, без штриха – в шкале мольных долей.

Величина ΔG^0 содержит в себе вклад изменения энтальпии и энтропии. Поскольку энтальпийный эффект не должен зависеть от выбранной системы концентраций, вся разница при сравнении данных в шкале молярностей и мольных долей должна быть приписана энтропийному эффекту. Поэтому можно записать:

$$\Delta S^{0'} = \Delta S^0 - 2.3R\Delta n \lg[55.5] = \Delta S^0 - 33\Delta n \quad (13)$$

Здесь $\Delta S^{0'}$ – изменение энтропии, определенное в шкале концентраций, выраженной в молях на литр.

Параметр ΔS^0 Герни назвал унитарной составляющей, а величину $33\Delta n$, зависящую от изменения числа частиц в ходе реакции, он назвал кратической составляющей энтропии.

Предположим, что мы заменяем два одинаковых монодентатных лиганда, присоединенных к иону металла, на один бидентатный с тем же донорным атомом. Примером (уже рассмотренным ранее) может служить замена двух ассоциированных молекул аммиака на один лиганд со сходными свойствами – этилендиамин (частный случай реакции (9)). Подобную реакцию можно записать уравнением:



Эта модельная реакция позволит нам обсудить энергетику хелатного эффекта. Несомненно, что изменение энтальпии в подобной реакции будет почти равно нулю, так как в обоих случаях координирующиеся с ионом металла атомы лигандов имеют практически одинаковые донорные свойства. Хелатный эффект должен быть связан с энтропийным фактором, поскольку в результате реакции увеличивается число частиц, и можно полагать, что он будет практически равен кратической энтропии.

В таблице 10 приведены термодинамические данные реакций образования сходных по составу аммиачных и этилендиаминовых комплексов никеля. При вычитании из величин, отвечающих этилендиаминовым комплексам, соответствующих величин для аммиачных комплексов можно оценить хелатный эффект, т.е. термодинамические характеристики реакции (8). Из данных таблицы видно, что энтропийная часть

Таблица 10. Термодинамический вклад в хелатный эффект при образовании комплексов этилендиамина с Ni(II) (ΔG^0 и ΔH^0 в кДж·моль⁻¹, ΔS^0 в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [21].

	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	33n
Монодентатный комплекс				
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-29.0	-32.6	-13	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-46.3	-65.3	-63	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-51.8	-100	-163	
Хелатный аналог				
$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-43.1	-38	-17	
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-79.9	-76.6	-13	
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	-105	-117	-42	
Хелатный эффект				
Ni(en)	-14.1	-5.4	30	33
Ni(en) ₂	-33.6	-11.3	76	66
Ni(en) ₃	-53.2	-17	121	99

хелатного эффекта действительно хорошо коррелирует с кратической составляющей энтропии, особенно для простейшей реакции образования единственного хелатного цикла. Однако при увеличении числа хелатных циклов видно заметное повышение энтропии по сравнению с величиной 33n. Это можно связать с тем, что при включении в состав комплекса лигандов с этиленовыми

фрагментами он становится все менее гидрофильным, что приводит к частичному разрушению гидратной оболочки. Как и ожидалось, энтальпийный вклад в хелатный эффект достаточно мал.

Кроме образования хелатных комплексов, концепция кратической энтропии традиционно используется при изучении сложных биологических реакций, вроде реакций связывания белков или каталитических ферментативных реакций [22]. В последнем случае она нередко отождествляется с трансляционной составляющей энтропии, хотя этому нет никаких теоретических подтверждений.

7. Термодинамика реакций образования внешнесферных комплексов

Как уже отмечалось в первом разделе, исследование внешнесферного комплексообразования затруднено из-за невозможности разделить обычными методами анализа образование таких комплексов от внутрисферных. Кроме того, исследованию внешнесферного комплексообразования мешает ассоциация с ионами фонового электролита. Эти обстоятельства неоднократно подчеркивались в обзорах на тему внешнесферного комплексообразования [23-25], а также в монографиях [1, 8].

Необходимость снизить ассоциацию фонового электролита, применяемого для поддержания постоянными коэффициентов

активности, предъявляет особые требования к его выбору. Перхлорат-ион, как мало склонный к ассоциации, традиционно применяется и при исследовании внутрисферных комплексов; при изучении внешнесферных комплексов, образуемых анионами, обычно применяется соль лития, так как ион лития из-за сильной гидратации не способен образовывать прочные ионные ассоциаты с анионами вплоть до трехзарядных. В некоторых случаях применяют соли тетраалкиламмониевых солей, которые тоже мало склонны к ионной ассоциации.

Чтобы избавиться от вхождения внешнесферного лиганда во внутреннюю сферу комплекса, первоначальные исследования внешнесферного комплексообразования проводились с инертными комплексами. Это позволило достаточно однозначно установить некоторые общие закономерности подобных реакций. Изучение внешнесферного комплексообразования лабильных комплексов также велось давно, но с развитием современных методов исследования комплексообразования (ЯМР, рамановская спектроскопия и др.) оно стало более интенсивным. В таблице 11 приведены данные по устойчивости внешнесферных комплексов, образованных некоторыми инертными комплексами кобальта, хрома и платины.

Из данных таблицы видно, что устойчивость внешнесферных комплексов обычно не высока, что затрудняет их исследование. Однако при уменьшении ионной силы или при

Таблица 11. Константы устойчивости внешнесферных комплексов, образуемых инертными комплексами кобальта, хрома и платины [24].

Лиганд	Среда	$\lg K_1$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		
OH^-	0	1.85
Cl^-	$I=0.054$	1.87
Br^-	$I=0.054$	1.66
SO_4^{2-}	0	3.53
SO_4^{2-}	$I=0.054$	3.20
SO_4^{2-}	$I=0.1$	2.09
оксалат	0	3.40
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$		
OH^-	0	1.40
SO_4^{2-}	0	3.45
SO_4^{2-}	$I=0.1$	1.99
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$I=0.2$	1.98
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$		
SO_4^{2-}	0	3.28
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$		
SO_4^{2-}	$I=0.1$	1.85
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$		
Cl^-	0	1.0
SO_4^{2-}	0	2.45
SO_4^{2-}	$I=0.1$	1.88

Лиганд	Среда	$\lg K_1$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4^+$		
SO_4^{2-}	$I=0.1$	~ 1.0
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$		
NCS^-	0	0.85
NCS^-	$I=1.2$	0.0
SO_4^{2-}	$I=0.1$	1.60
SO_4^{2-}	$I=1$	1.08
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		
SO_4^{2-}	0	3.14
SO_4^{2-}	$I=0.1$	1.60
$\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$		
SO_4^{2-}	0	2.77
SO_4^{2-}	$I=0.1$	1.76
$\text{Pt}(\text{en})_3^{4+}$		
Cl^-	0	1.24
Br^-	0	1.18
I^-	0	1.14
SO_4^{2-}	0	3.52

Таблица 12. Термодинамические характеристики образования сходных по составу внутрисферных и внешнесферных комплексов [26,27].

	Комплекс	I, M	t^0, C	lgK_1	ΔH^0	ΔS^0
внешнесферные	$Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot Cl^-$	1	25	-0.06	-1.7	-8.4
	$Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot Br^-$	4.1	25	-0.66	~ 0	~ -12
	$Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	1	60	1.17	~ 0	~ 20
	$Co(NH_3)_5H_2O^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0	25	3.28	0	63
		1	25	1.05	-1.3	17
	$Co(NH_3)_6^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0	25	3.32	-1.7	71
	$Co(bipy)_3^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0	25	2.50	-31.4	-54
		0.5	25	0.60	-31.4	-92
	$Co(phen)_3^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0	25	2.30	-25.1	-42
	0.5	25	0.40	-36.8	-113	
внутрисферные	$Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$	1	60	-0.55	25	73
		4	60	-0.11	23	73
		4.4	25	-0.66	25.5	71
		5.1	25	-	27.6	-
	$Cr(H_2O)_5Br^{2+}$	2	25	(-2.6)	(21)	(21)
		4	60	(-2.0)	(27)	(46)
	$Cr(H_2O)_5SO_4^+$	1	60	1.89	30	122
	$Cr(NH_3)_5SO_4^+$	0	25	3.15	17	117
		1	25	1.09	15.5	71

экстраполяции данных на нулевую ионную силу константы устойчивости внешнесферных комплексов возрастают, что показывает негативную роль ассоциации с ионами фонового электролита. Достаточно прочные внешнесферные комплексы образуются с сульфат-ионами, причем их прочность уменьшается по мере уменьшения положительного заряда центрального комплекса кобальта. Это свидетельствует о решающей роли электростатических взаимодействий при внешнесферном комплексообразовании; хотя, как будет показано далее, во внешнесферных комплексах возможны и иные взаимодействия.

В таблице 12 приведены термодинамические характеристики, отвечающие образованию сходных по составу внешнесферных и внутрисферных комплексов. Это позволяет сравнить эти два типа комплексообразования. Несомненно, что внутрисферные комплексы оказываются прочнее. Из-за малой устойчивости внешнесферных комплексов термодинамические данные по их образованию могут быть не совсем точными, поэтому мы, в основном, ограничимся только рассмотрением взаимодействия сульфат-иона с высокозарядным катионом. Как было показано ранее, подобные внешнесферные комплексы достаточно устойчивы, и приводимые для них данные должны быть корректны. Тем не менее, если учесть и другие подобные комплексы, то можно указать на общую закономерность: изменение энтропии при внешнесферном комплексообразовании

изменяется в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$, что, очевидно, определяется акватацией аниона [27].

Как видно из данных таблицы, ситуация с термодинамическими данными, описывающими внешнесферное комплексообразование, может быть весьма разнообразной. Наиболее простым случаем является взаимодействие аквакомплекса или амминокомплекса хрома с сульфат-ионом. Он сильно напоминает образование внутрисферного комплекса при взаимодействии жесткого акцептора с жестким донором, в том отношении, что реакция протекает за счет энтропийного эффекта, а изменение энтальпии близко к нулю. Это обусловлено одними и теми же причинами: преимущественно электростатическим характером взаимодействия. Однако снижение энтропийного эффекта по сравнению с образованием внутрисферного комплекса говорит о гораздо меньшей степени разрушения гидратных оболочек реагирующих ионов. Обращает на себя внимание резкое снижение благоприятного энтропийного эффекта при увеличении ионной силы раствора. Это, скорее всего, говорит о том, что гидратная оболочка реагирующих ионов в относительно концентрированных растворах уже в заметной степени разрушена за счет ассоциации с ионами фонового электролита.

Более сложный случай – реакция с сульфат-ионом аммиачных комплексов кобальта(III). Высокое положительное изменение энтропии (при $I = 0$) указывает, что в этом случае

происходит достаточно сильная дегидратация обоих ионов и сближение их на малое расстояние; причиной может быть водородная связь между молекулами аммиака из внутренней координационной сферы и сульфат-ионами. На возможность образования подобной связи между сульфат-ионом и аммиачными комплексами металлов при образовании внешнесферных комплексов неоднократно упоминается в литературе. В свою очередь, при реакции комплексов кобальта с бипиридилом и фенантрином энтропийный эффект резко отрицателен: эти комплексы гидрофобные, и при их реакции не высвобождается значительное количество молекул воды. Но зато эти комплексы не нуждаются в значительных затратах энергии на деаквацию, что создает значительный по величине отрицательный энтальпийный эффект, за счет которого и протекает реакция.

Следует отметить, что в некоторых обзорах (например, в [27]) путают внешнесферные и внутрисферные комплексы. Так, соединение ТП, упоминаемое в [27] как ионная пара, является несомненным внутрисферным комплексом с образованием прочной ковалентной связи, о чем свидетельствует величина $\Delta H^0 = -71.1$ кДж/моль. Однако, этот обзор заслуживает внимания, так как в нем приведены редкие данные по термодинамическим величинам образования ионных пар в неводных и смешанных растворителях.

Таблица 13. Константы внешнесферной ассоциации некоторых лабильных комплексов, определенные различными методами [25].

Внешне-сферные катионы	Комплексные анионы	Константы внешнесферной ассоциации, вычисленные по данным		
		потенциометрии	полярографии	метода растворимости
Na ⁺	TlCl ₂ ⁻	0.10	-	0.08
K ⁺	TlCl ₂ ⁻	0.14	0.15	0.15
Cs ⁺	TlCl ₂ ⁻	0.22	-	0.25
Na ⁺	PbCl ₄ ²⁻	0.73	0.73	0.52
Na ⁺	PbBr ₄ ²⁻	0.11	0.15	0.16
Na ⁺	CdCl ₄ ²⁻	0.50	0.51	-
K ⁺	PbCl ₄ ²⁻	2.1	1.9	2.0
K ⁺	Tl(SCN) ₄ ³⁻	0.70	0.70	0.80
K ⁺	PbBr ₄ ²⁻	1.0	-	0.95

Ситуация с внешнесферными ассоциатами, образуемыми лабильными комплексами, по указанным выше многочисленным причинам, намного сложнее. Поэтому часто приходится сопоставлять данные, полученные для этих комплексов различными методами. В таблице 13 приведены данные, полученные по внешнесферному комплексообразованию некоторых лабильных комплексов методами потенциометрии, полярографии и растворимости. Из приведенных данных видно,

что полученные данные практически совпадают. Это показывает, что подобные комплексы могут исследоваться также основательно, как и внешнесферные комплексы, образуемые инертными комплексами.

Интересно рассмотреть некоторые закономерности образования внешнесферных ассоциатов определенных комплексных анионов с различными щелочными металлами. Подобные данные приведены в таблице 14.

Таблица 14. Константы внешнесферной ассоциации комплексных ионов при 25 °С [23].

Комплек- сные анионы	Константы ассоциации с катионами					Среда
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	
PbCl ₄ ²⁻	0.72	2.1	2.8	3.4	-	3 М (Li, В)Cl
CdCl ₄ ²⁻	0.50	1.35	1.8	2.25	0.80	4 М (Li, В)Cl
ZnBr ₄ ²⁻	0.46	1.2	1.5	2.4	1.4	4 М (Li, В)Br
Zn(SCN) ₄ ²⁻	0.052	0.17	0.23	0.72	0.23	4М (Li, В)SCN
Fe(CN) ₆ ³⁻	0.17	0.38	-	0.55	-	3 М (Li, В)Cl

В – исследуемый катион

Из данных таблицы 14 видно, что по мере увеличения ионного радиуса однозарядного катиона во всех случаях (за исключением иона аммония, в силу иной природы занимающего особое положение) наблюдается увеличение константы устойчивости внешнесферного комплекса. Это можно объяснить тем, что более крупные катионы менее гидратированы, и для их частичной гидратации, необходимой для образования внешнесферного комплекса, необходимы меньшие затраты энергии. Отсутствие иона лития в ряду изученных катионов объясняется тем, что он входил в состав фонового электролита.

Таблица 15. Константы устойчивости ассоциатов различных катионов с анионом гексацианоферрата(III) [23].

Ион	Среда	K	Метод определения
K^+	0	16.6	Эл
K^+	3 M (Li,K)Cl	0.38	Р
Mg^{2+}	0	610	Эл
Mg^{2+}	3 N (Li,Mg)Cl	0.094	Р
Sr^{2+}	0	710	Эл
Sr^{2+}	3 N (Li,Sr)Cl	0.17	Р
Ba^{2+}	0	760	Эл
Ba^{2+}	3 N (Li,Ba)Cl	0.25	Р

Эл – метод электропроводности, Р – метод растворимости

В таблице 15 приведены константы устойчивости ионных ассоциатов, образованных анионами гексацианоферрата(III). Весьма показателен значительный рост величины констант (на порядки!) при экстраполяции данных на нулевую ионную силу. Это в очередной раз свидетельствует о том, что ассоциация с ионами фонового электролита играет весьма отрицательную роль при исследовании внешнесферного комплексообразования. Значения констант, рассчитанные для нулевой ионной силы, дают картину, вполне согласующуюся с ионным характером взаимодействия: константа устойчивости для однозарядного иона калия намного меньше, чем для любого двухзарядного катиона; кроме того, наблюдается рост константы по мере увеличения радиуса двухзарядного иона. Последний эффект уже обсуждался на примере данных таблицы 14.

8. Литература.

1. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. 208 с.
2. Ahrland S., Chatt J., Davies N.R. // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1958. V. 12. P. 265.
3. Pearson R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85. P. 3533.
4. Hefter G. // *Coord. Chem. Rev.* 1974. V. 12. P. 221.
5. Ahrland S. // *Helv. Chim. Acta.* 1967. V. 50. P. 306.
6. G. Schwarzenbach. // *Pure Appl. Chem.* 1970. V. 24. P. 307.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
8. Бек М.: Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 360 с.
9. Ahrland S. // *Structure and Bonding.* 1973. V. 15. P. 167.
10. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В. // *Успехи химии.* 1992. Т. 61. С. 1720.
11. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М: Изд-во иностранной литературы, 1961. 308 с.
12. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М: Издательство ИЛ. 1952. 628 с.

13. Миронов В.Е., Федоров В.А., Исаев И.Д. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1128.
14. Bjerrum J. // *Coord. Chem. Rev.* 1989. V. 94. P. 1.
15. Baxendale J.H., George P. // *Trans. Faraday Soc.* 1950. V.46. P. 55.
16. Dale J.M., Banks C.V. // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 591.
17. Irving H., Williams R.J.P. // *J. Chem. Soc.* 1953. P. 3192.
18. Schwarzenbach G. // *Helv. Chim. Acta.* 1952. V. 35. P.2344.
19. Adamson A.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 1578.
20. Gurney R.W. *Ionic Processes in Solution.* McGraw-Hill, N.Y. 1953. 302 p.
21. Martell A.E., Hancock R.D., Motekaitis R.J. // *Coord. Chem. Rev.* 1994. V. 133. P. 39.
22. Ortiz-Salmerón E., Nuccetelli M., Oakley A.J., Parker M.W., Lo Bello M., García-Fuentes L. // *J. Biol. Chem.* 2003. V. 278. P. 46938.
23. Миронов В.Е. // Успехи химии. 1966. Т. 35. С. 1102.
24. Beck M.T. // *Coord. Chem. Rev.* 1968. V. 3. P. 91.
25. Миронов В.Е. // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 703.
26. Макашев Ю.А., Миронов В.Е. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1188.

27. Миронов В.Е., Пяртман А.К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1468.
28. Ahrland S. // Coord. Chem. Rev. 1972. V. 8. P. 21.
29. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4585.

9. Приложение.

А. Содержание курса лекций.

1. Реакции образования и устойчивость комплексов металлов в растворах.
2. Кинетика и механизм процессов замещения лигандов.
3. Равновесные потенциалы электродных реакций комплексов металлов. Системы металл (амальгама металла) - комплексы металлов, лиганд; окислительно-восстановительные системы комплексов металлов.
4. Потенциометрические методы определения состава и констант устойчивости комплексов металлов.
5. Кинетика и механизм замещения лигандов и переноса электронов с участием комплексов металлов. Факторы, определяющие скорости электродных реакций комплексов металлов.
6. Кинетика обратимых электродных реакций комплексов металлов. Полярнографический метод определения констант устойчивости комплексов металлов.
7. Кинетика электродных реакций при медленном протекании электрохимической стадии и диффузии. Сопоставление кинетических параметров катодных и анодных процессов, протекающих с участием комплексов металлов.
8. Электродные реакции при наличии медленных химических реакций.
9. Адсорбция лигандов и комплексов на электродах. Адсорбционные предельные токи, теории Брдички и Лавирона.

Б. Рекомендуемая литература.

Обязательная литература.

1. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М.: Мир, 1969.
2. Тоуб М., Берджесс Д. Механизмы неорганических реакций. М.: Бином, 2014.
3. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Л.: ЛГУ, 1969.

4. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
5. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир. 1973.
6. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985.

Список дополнительной литературы.

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Москва: Химия. 2006.
2. Бьеррум. Образование амминов металлов в водном растворе. М.: ИИЛ, 1961.
3. Костромина Н.А., Кумок В.Н, Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990.
4. Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975.
5. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. Изд. Красноярского ун-та. 1983.

В. Список вопросов для проверки знаний учащихся.

1. Равновесный потенциал амальгамы металла в растворе, содержащем одноядерные комплексы того же металла.
2. Зависимость скорости катодного процесса восстановления комплексов от концентрации лиганда при медленном протекании электрохимической стадии.
3. Потенциометрические методы определения состава и констант устойчивости комплексов. Метод Бьеррума.
4. Метод Ледена.
5. Механизмы электрохимических стадий при восстановлении и окислении комплексов металлов.
6. Плотность тока обмена амальгамного электрода в растворе, содержащем одноядерные комплексы металла.

7. Метод отклонений.
8. Механизм катодных и анодных процессов, протекающих при электроосаждении и анодном растворении металлов в растворах, содержащих комплексы металлов.
9. Окислительно-восстановительные системы, образованные ацетатными и другими комплексами железа (III) и железа (II).
10. Кинетика обратимых электродных процессов с участием комплексов металлов при большом избытке лиганда в растворе.
11. Потенциометрические методы изучения кинетики гомогенных реакций комплексов металлов.
12. Влияние процессов протонирования лигандов на равновесные электродные потенциалы металлов.
13. Потенциометрическое изучение кинетики аквафикации гексахлоридных комплексов иридия.
14. Выражение для потенциала электрода, на котором протекает обратимая электродная реакция с участием комплексов металла (случай диффузионного контроля).
15. Влияние посторонних электролитов на скорость гомогенных реакций заряженных комплексов.
16. Выражения для скорости необратимо протекающих катодных и анодных процессов, в которых участвуют одноядерные комплексы металлов.
17. Потенциометрические методы исследования кинетики гомогенных реакций комплексов металлов.
18. Механизмы электроосаждения хлоридных комплексов палладия (II) и платины (II).
19. Причины влияния посторонних электролитов на скорости реакций аквафикации в растворах.
20. Механизмы аквафикации комплексов трехвалентного и четырехвалентного иридия (IrCl_6^{3-} и IrCl_6^{2-}).

Отпечатано по заказу
Иванова В.Д. и Левина О.В.

Изготовитель:
ИП Колабухов П.В. (ИНН 780437539146), 195220,
г. С-Пб, пр.Науки д.19. корп.2, лит. 41-Н
27.02.2018, тираж 35 экз.