

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и А. А. ШИДЛОВСКИЙ

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ И ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

I. ВВЕДЕНИЕ

Теория химического строения А. М. Бутлерова, дополненная представлениями координационной теории комплексных соединений, в настоящее время развивается не только на основе методов синтетической химии, но в значительной мере и на основе физико-химических исследований. Это позволяет устраниТЬ как мнимонаучные идеи пресловутого «резонанса», так и некоторые формалистически-утрированные плоскостные классификационные схемы, приводящие к кажущимся противоречиям с опытом. Настоящая статья посвящена критике подобных формалистических концепций, а также разработке теории химического строения некоторых важных классов комплексных молекул на основе данных кристаллохимии и термохимии.

Речь идет об изополи- и гетерополисоединениях, известных химикам уже давно: некоторые из этих соединений (например, молибдат аммония) были изучены еще Берцелиусом в начале прошлого века. Однако только после появления координационной теории с начала XX в. оказалось возможным их тщательное исследование, позволившее подойти к выяснению их строения. В связи с этим следует назвать работы Розенгейма, Миолатти, Коно, Пфейфера. Среди советских исследователей этим вопросом систематически занимались А. В. Раковский [1], Викт. И. Спицын [2], Е. А. Никитина [3].

Многочисленные исследования, выполненные в данной области, не устранили противоречий во взглядах на химическое строение гетеро- и изополисоединений. До настоящего времени не прекращается борьба между двумя точками зрения на строение названных здесь веществ [4], борьба, длившаяся уже около полустолетия. В пользу каждой из них — теории Розенгейма — Миолатти [5] и теории Пфейфера [6] — приводятся различные и в равной степени малоубедительные аргументы [7].

Не вызывает сомнений только то, что упомянутые молекулы обладают не многоядерной цепочечной структурой, а представляют собой сферические образования, с чем хорошо согласуются рентгеновские исследования [8].

Нет полной ясности и в вопросе об индивидуальной природе этих веществ. Отмечая, что многие из них выделяются сначала в виде масел или стекол и лишь позже кристаллизуются, причем состав твердых фаз иногда обнаруживает значительные отклонения от законов стехиометрии, Яндер [9] решил отказаться от изучения кристаллов, ввел представления, заимствованные из коллоидной химии, и утверждал, что только

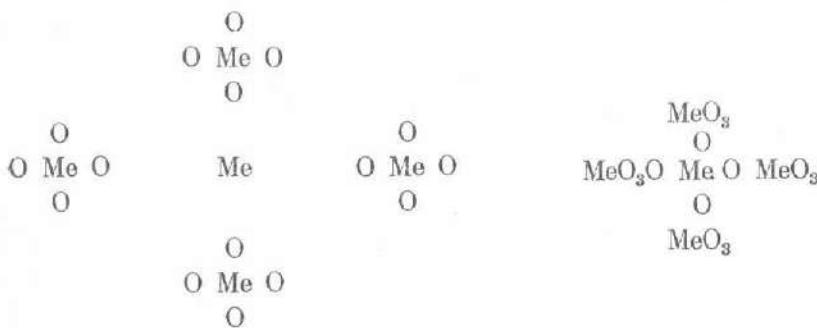
исследование равновесий в водных растворах может дать ответ на вопрос о составе и строении молекул.

Работы школы Яндера рассматривались некоторыми химиками, особенно Мидлтоном, как «уничтожающие хаос в этой части неорганической химии» [10]. Крупным недостатком теории Яндера, не говоря уже о несовершенстве примененных им методов исследования растворов, было игнорирование индивидуальных кристаллических фаз. Более обещающим и свободным от этих недостатков могло бы явиться другое направление, намеченное впервые в 1929 г. в статье Н. С. Курнакова и И. А. Андреевского [11], вводящих в химию комплексных соединений представления о дальтониках и бертоллидах. Оно еще не получило должного развития в химии гетеро- и изополисоединений; в настоящей работе мы остановимся на этом подробнее. Но главная задача настоящей работы — рассмотрение вопроса о химическом строении. Казалось бы, что непосредственное исследование структуры рентгеновским методом здесь, как и в других разделах химии, поведет к скорейшему и к самому надежному решению вопроса. Но, несмотря на сравнительно большое число рентгеноструктурных исследований [12, 13, 14, 15, 16], трудности исследования столь сложных соединений сделали выводы исследователей недостаточно надежными. Их противоречия хорошо установленным фактам уже были недавно отмечены рядом химиков [17, 18]. Поэтому привлечение других физико-химических методов, помимо рентгеноанализа, является желательным. Как это будет подробно изложено в настоящей работе, кристаллохимические и термохимические данные (в том числе и полученные в нашем экспериментальном исследовании, опубликованном в данном сборнике) позволяют достаточно убедительно показать, что альтернатива:

Миолатти — Розенгейм

или

Пфейфер



лишена физического смысла и могла возникнуть и продолжает существовать только на почве плоскостного изображения вернеровских координационных схем, без учета пространственных образов. Возможна точка зрения, объединяющая эти кажущиеся противоположности. Подробной аргументации этой точки зрения и вытекающим из нее следствиям посвящена настоящая статья.

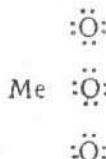
II. ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

1. Пространственные модели, устраивающие основные противоречия между теориями Миолатти — Розенгейма и Пфейфера

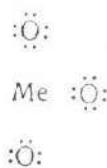
В этом разделе будут рассмотрены в основном изополисоединения, гомологические ряды которых наиболее просты для теоретической трактовки [19]. В следующем разделе будут рассмотрены гетерополисо-

единения. При этом мы сначала рассмотрим кристаллохимические данные, используемые далее в термохимическом обосновании развивающихся нами взглядов.

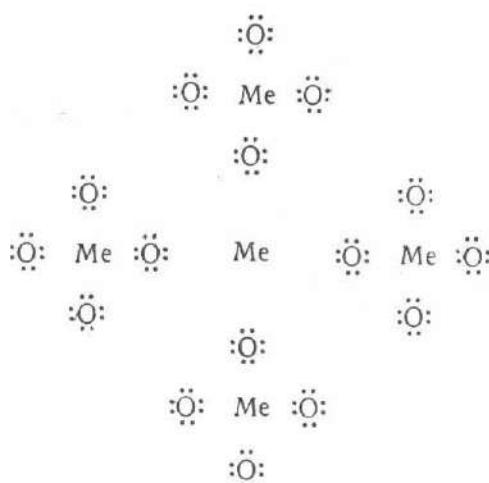
Сама по себе мысль о возможности устранения противоречия теорий Миолатти—Розенгейм и Пфейфера не нова; она, естественно, возникает, как только химики обращаются к электронной теории комплексообразования [20]. Действительно, даже при плоскостном изображении строения окисла MeO_3 , конфигурация



менее правдоподобна, чем



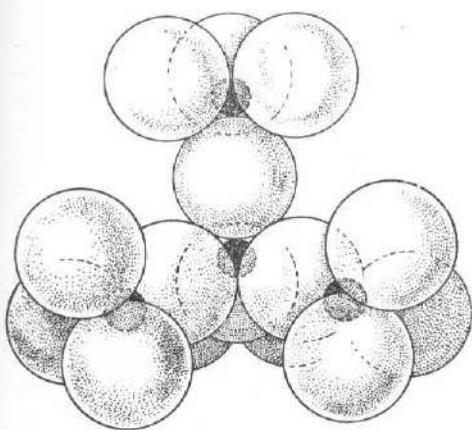
Пользуясь последним начертанием, как общепринятым в литературе, получаем:



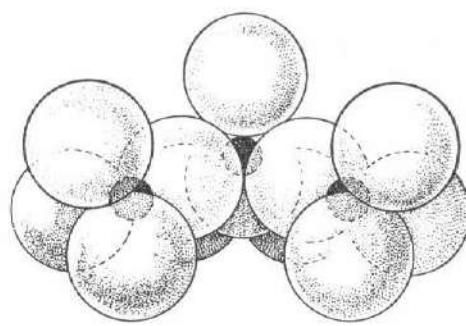
Поскольку льюисовская теория не отражает в себе тонкостей, связанных с взаимными расстояниями частиц, постольку написанная формула может рассматриваться, как отвечающая совмещению обоих формул — Миолатти—Розенгейма и Пфейфера, изображенных выше.

Такой подход является еще слишком грубым; в нем не учитываются ни заряды, ни размеры частиц, игнорируются и энергии взаимодействия. Поэтому необходимо прибегнуть к пространственному моделированию, используя данные кристаллохимии, и, в первую очередь, размеры частиц (ионов). Такое моделирование удобно провести на примере хроматов, где Cr^{6+} и представляет собой Me в ранее написанных нами схемах. Радиус иона кислорода — 1,32 Å, а иона Cr^{6+} — 0,35 Å [21]. Согласно

общезвестным правилам Магнуса и Гольдшмидта, при сочетании этих ионов может образоваться тетраэдрическая конфигурация, поскольку отношение ионных радиусов $r\text{Cr}/r\text{O} = 0,27$ лежит в пределах 0,22—0,41, отвечающих тетраэдрическому пространственному расположению. В получающемся хромат-ионе, каждый кислород способен, в свою очередь, замещаться на хромат-ион причем образуются би-, три- и другие хроматы. Обратимся к геометрическим пространственным моделям, в которых соотношение диаметров шаров между собой равно соотношению указанных выше ионных радиусов, — к моделям пентахромат- и тетрахромат-ионов (фиг. 1 и 2).



Фиг. 1. Модель пентахромат-иона
 $[\text{Cr}(\text{CrO}_4)_4]^{2-}$



Фиг. 2. Модель тетрахромат-иона
 $[\text{CrO}(\text{CrO}_4)_3]^{2-}$

Если бы соседи ионов хрома не располагались по тетраэдру, если бы CrO_3 наподобие, например, карбонат-иона, имел плоскую структуру, то могла бы быть разница между строением $\text{Cr}(\text{CrO}_4)_4$ и $\text{CrO}_4 \cdot 4\text{CrO}_3$. Но кристаллохимические теоретические соображения, приведенные нами выше, в согласии с рентгеновскими исследованиями, также упомянутыми нами ранее, говорят о тетраэдрическом расположении, а потому рассматриваемая компактная модель в равной мере отвечает как представлению о направленных «наружу» CrO_3 -группировках, так и целостных четырех тетраэдрических хромат-ионах, координирующихся вокруг центрального иона хрома. Пространственное моделирование, опирающееся на кристаллические данные, убедительно показывает поэтому, что разница между теориями Миолатти — Розенгейма и Пфеффера мнимая, основанная на недоразумении, возникающем при плоскостном начертании формул; действительное же строение, как видно из модели, представляет собой некий синтез этих двух, ранее казавшихся диаметрально противоположными, точек зрения. Именно так и следует понимать краткую запись строения пентахромат-иона $\text{Cr}(\text{CrO}_4)_4$, фактически ничем не отличающуюся от записи $\text{CrO}_4 \cdot 4\text{CrO}_3$. То же получается не только для пентахромата, избранного нами в качестве примера, но и во всех других аналогичных случаях.

Мы провели рассмотрение простой модели из жестких недеформируемых шаров, размеры которых пропорциональны радиусам ионов, и уже на этой простой модели показали возможность единого подхода к установлению химического строения изополи- (и гетерополи-) соединений. Однако такое рассмотрение является ограниченным и неполным, игнорирующим деформацию электронных оболочек, несомненно имеющую место. По самому духу теории химического строения А. М. Бутлерова

при любом анализе структуры молекулы должны быть учтены все виды взаимного влияния атомов и, следовательно, поляризационные эффекты в ионных системах. Хорошо известно, что такие эффекты существенно сказываются на свойствах соединений. Возможно, что именно ими обусловлена слабая стабильность пентахроматов, препятствующая их синтезам.

Поэтому необходимо рассмотреть деформацию электронных оболочек ионов, встречающуюся во всех изучаемых нами примерах, где маленький и многозарядный ион металла обладает значительным силовым полем, способным деформировать (поляризовать) более рыхло построенные ионы кислорода.

С одной стороны, это приведет к еще большему упрочнению комплекса, к еще большей компактности структуры, представленной на модели. Но, с другой стороны (хотя радикальной перестройки структуры в данном случае, это, повидимому, не может вызвать), три иона кислорода (обращенные наружу) в каждой группе MeO_4^- будут в несколько ином, хотя и несущественно отличающемся состоянии по сравнению с кислородом хромат-иона, обращенном внутрь. Надо думать, что именно в этих тонких нюансах различия и состоит причина того, что одни из экспериментаторов получали данные, побуждавшие их склониться скорее к формуле Пфейфера, другие же считали свои экспериментальные результаты более близкими к теории Миолатти—Розенгейма. В одних случаях использованные реакции и методы чувствительнее отзываются на поляризованное состояние внешних ионов, в других — на действие хромат-ионов в целом — и все это для одной и той же структуры.

2. Образование многослойных комплексных радикалов

Предложенная модель позволяет подойти к оценке стабильности комплексного радикала. В случае хроматов чисто геометрически можно ожидать, что вокруг центрального иона максимально возможно четыре координирующиеся группы. Но накопление большого числа «наружных» ионов кислорода при столь компактной упаковке приводит к столь значительному росту расталкивательных сил, что устойчивость комплекса может быть ограничена лишь тетрахроматом.

Исследования Викт. И. Спицына и И. М. Кулешова [22] в согласии с высказанный нами выше точкой зрения, показали, что в ряду изополимолибдатов лития, натрия, калия, рубидия и цезия отсутствуют пента-мolibдаты, равно как и гептамолибдаты; что же касается гекса- и окта-мolibдатов, то они, хотя и имеются, но являются неустойчивыми. В самом деле, для пентасоединения мы встречаемся с той же трудностью при образовании комплекса из-за расталкивательных сил между кислородными ионами в тесной группировке, с какой и для пентахромата; здесь уже предпочтительным является образование следующей сферы, следующего «слоя», в котором, в свою очередь, две и четыре группы отвечают минимуму репульсивной энергии кислородных ионов, причем эти группы, как находящиеся в удаленном слое, связаны слабо, а потому два последних изополимолибдата менее устойчивы*.

* Отсутствие в данном ряду гептамолибдата может быть объяснено тем, что для координационных групп второй сферы, более удаленных от центрального атома и потому удерживаемых им слабее, особенно проявляется большая симметричность четных и, следовательно, более стабильно построенных группировок, сравнительно с нечетными, что уже давно рассматривалось главным образом на примере кристаллогидратов [23, 24]. Поэтому существуют гекса- и октоизополимолибдаты, отвечающие наличию двух и четырех групп во второй сфере комплексного радикала, и не существует гептасоединение, которое должно было бы содержать в названной сфере три группы.

Таблица 1

Изополимолибдаты щелочных металлов, синтезманированные по структуре комплексного аниона

Класс анионов	Ряд ¹	Полученные соединения					
		Li	Na	K	Rb	Cs	
«Одностойные»	$X_2\{[MoO_3(MoO_4)]\}$	$Li_2Mo_2O_7$	$Na_2Mo_2O_7$	$K_2Mo_2O_7$	$Rb_2Mo_2O_7$	—	
	$X_2\{[MoO_2(MoO_4)_2]\}$	$Li_2Mo_3O_{10}$	$Na_2Mo_3O_{10}$	$K_2Mo_3O_{10}$	$Rb_2Mo_3O_{10}$	$Cs_2Mo_3O_{10}$	
	$X_2\{[MoO(MoO_4)_3]\}$	$Li_2Mo_4O_{13}$	$Na_2Mo_4O_{13}$	$K_2Mo_4O_{13}$	$Rb_2Mo_4O_{13}$	$Cs_2Mo_4O_{13}$	
	$X_2\{[Mo(MoO_4)_4]\}$	—	—	—	—	—	
«Двухстойные»	$X_2\{[MoO(MoO_4)_3](MoO_4)_2\}$	—	—	$K_2Mo_6O_{19}$	$Rb_2Mo_6O_{19}$	$Cs_2Mo_6O_{19}$	
	$X_2\{[MoO(MoO_4)_3](MoO_3)_3\}$	—	—	—	—	—	
	$X_2\{[MoO(MoO_4)_3](MoO_3)_4\}$	—	—	$K_2Mo_8O_{25}$	$Rb_2Mo_8O_{25}$	$Cs_2Mo_8O_{25}$	
	$X_2\{[MoO(MoO_4)_3](MoO_3)_5\}$	—	—	—	—	—	

¹ В приведенных рациональных координатных формулах каждая из групп MoO_3 разделяет четвертый кислород с группировкой MoO_4 , находящейся в предыдущем слое, и потому является такой же структурной единицей тетраэдрического строения, как и группы, находящиеся в первом слое, что особенно настолькоично видно в формулах электронного строения (см. фиг. 10).

Теперь нетрудно систематизировать экспериментальный материал, приведенный Викт. И. Спицыным и М. М. Кулешовым, по внутренней структуре комплексного аниона на «однослойные» и «двухслойные» анионы, как это дано в табл. 1.

Для более сложных соединений, в особенности для гетерополикислот, образованных ионами металлов большого радиуса, возможна (и осуществляется) октаэдрическая конфигурация, допускающая большее разнообразие в пространственном расположении присоединяющихся групп.

Возникновение подобной конфигурации, в первую очередь, зависит от кристаллохимических соотношений; интересные и убедительные аргументы в пользу существования центрального октаэдра привел еще 17 лет назад Андерсон [25] в связи с изучением молибденпериодатов и подобных им соединений. Но какова бы ни была конфигурация центральной части комплекса — тетраэдрической или же октаэдрической — избыточные присоединяющиеся группы располагаются во втором слое в таком же порядке, как и в рассмотренном нами примере полихроматов. Это касается в равной степени как изополи-, так и гетерополисоединений.

3. Термохимические данные. Приближенная пропорциональность между тепловыми эффектами и числом присоединяющихся групп

Рассмотрение пространственных моделей (см. фиг. 1 и 2) приводит к следующим термохимическим выводам:

1) теплота образования соответствующего комплекса в стандартном состоянии (25° и 1 атм) должна подчиняться принципу аддитивности, т. е. увеличиваться прямо пропорционально числу атомов металла, поскольку все присоединяющиеся к центральному атому (простому или сложному иону) группы идентичны, т. е. представляют собой повторение одних и тех же атомов;

2) теплота реакции присоединения группы к комплексному радикалу не должна подчиняться принципу аддитивности, так как, очевидно, энергия присоединения одинаковых групп будет падать от максимального в начале значения до минимального значения энергии (в частном случае до нуля), когда число присоединяющихся групп достигает соответствующего координационного числа, т. е. когда наступает координационное насыщение.

Чтобы проверить справедливость этих выводов, мы, прежде всего, проведем в общем виде обсуждение энергетики процесса присоединения групп к центральному атому.

Согласно классической термодинамике, сравнительная устойчивость химических соединений определяется соотношением свободных энергий их образования. Для реакций с конденсированными фазами, а только с ними мы и имеем дело в обсуждаемой здесь области химии, изменения энтропии пренебрежительно малы, а потому, по крайней мере при достаточно больших тепловых эффектах, изменения энтропии (ΔS) могут быть приняты равными нулю. Тогда фундаментальное термодинамическое уравнение для стандартной температуры в $25^\circ \text{C} = 298^\circ \text{K}$

$$\Delta F_{298} = \Delta H_{298} - 298 \Delta S \quad (1)$$

переходит в

$$\Delta F_{298} = \Delta H_{298}, \quad (2)$$

позволяя судить об убытках свободной энергии (ΔF), а следовательно и о термодинамической стабильности соединения по тепловому эффекту ($-\Delta H = Q$). Тепловые же эффекты в стандартных условиях (298°K) для некоторых изополисоединений в литературе известны.

В представленном ниже ряду последовательного усложнения изополисоединений каждая ступень состоит в присоединении молекулы MeO_3 :



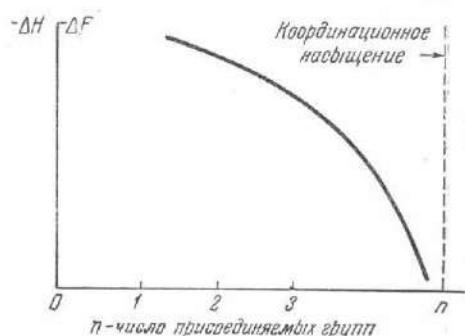
Как видно на фиг. 3, схематически дающей вероятный ход кривой, пределом подобного усложнения должно быть достижение минимального значения убытков свободной энергии, а следовательно, и $-\Delta H$ рассматриваемого процесса, достигающего нулевого значения в случае, если насыщение исчерпывается первым слоем. Если же возможен второй (и даже третий) слой, то при его образовании будет повторяться аналогичная картина, но в значительно ослабленной степени.

Разумеется, по мере уменьшения абсолютной величины ΔF_{298} и ΔH_{298} начинает играть роль энтропийный член в уравнении (I), и потому действительной границей стабильности может быть не только соединение, обладающее нулевой теплотой присоединения ($-\Delta H = 0$), но даже и незначительным эндотермическим эффектом.

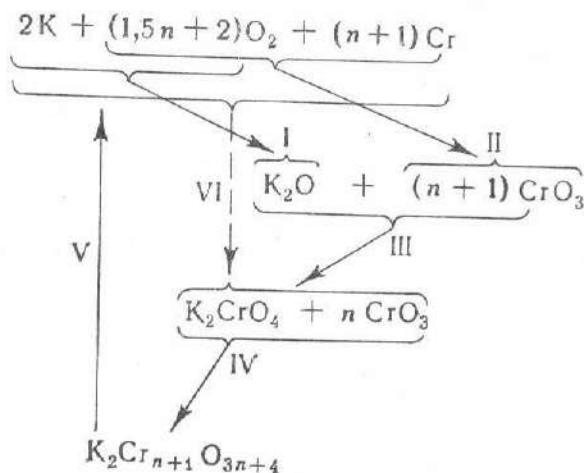
К сожалению, в литературе отсутствуют сведения, необходимые для построения фиг. 3 на конкретном материале хотя бы для одного ряда изополисоединений, поскольку строгое решение вопроса требует знания теплот образования последовательного ряда комплексных группировок в решетке кристалла. Тем не менее можно избрать несколько иной путь, принципиально близкий к намеченному выше, хотя и менее точный.

Вместо термохимии процессов (3) можно изучить теплоты присоединения молекул MeO_3 к исходной твердой соли, что может быть осуществлено при помощи закона Гесса суммированием известных из литературы теплот образования. Для наглядности рассмотрим это на примере следующего термохимического цикла (фиг. 4), в котором элементы (K, O, Cr), взятые в стандартном состоянии, превращаются сначала в окислы (K_2O и CrO_3), затем в монохромат (K_2CrO_4), затем присоединяется CrO_3 с образованием дихромата ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и, наконец, дихромат разлагается на элементы.

Из этого цикла следует, что теплота присоединения к K_2CrO_4 одной и, соответственно, двух, трех и т. д. ($n = 1, 2, 3, \dots$) молекул CrO_3 равна алгебраической сумме тепловых эффектов реакций I, II, III и V. Теплоты образования K_2O , CrO_3 и ряда полихроматов (I, II, V) известны, теплота же образования K_2CrO_4 из CrO_3 и K_2O может быть найдена из промежуточного цикла, где III равно алгебраической сумме I, II и VI.



Фиг. 3. Вероятный ход изменения свободной энергии ($-\Delta F$) и теплового эффекта ($-\Delta H$) по мере усложнения первой координационной сферы изополисоединения типа пентахромата



Фиг. 4. Термохимический цикл для полихроматов калия

Таким образом, согласно закону Гесса

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_V - \Delta H_I - \Delta H_{II} - \Delta H_{III}, \quad (4)$$

а так как

$$\Delta H_{III} = \Delta H_{VI} - \Delta H_I - \Delta H_{II},$$

то

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_V - \Delta H_{VI}, \quad (5)$$

где ΔH_V — стандартная теплота образования из элементов полихромата, а ΔH_{VI} — сумма стандартных теплот образования из элементов хромата калия и n молекул CrO_3 .

Мы избрали «рабочим веществом» цикла (фиг. 4) полихроматы калия, как наиболее распространенные в работе химика. Но, к сожалению, уже на этом же примере мы можем убедиться в недостаточности экспериментальных данных по термохимии изополисоединений. Так, для реакции



тепловой эффект, равный согласно (5)

$$\Delta H = \Delta H_{K_2Cr_2O_7} - \Delta H_{K_2CrO_4} - \Delta H_{CrO_3}$$

может быть вычислен достаточно надежно (здесь и в дальнейшем мы пользуемся критической сводкой [26]). Но уже для вычисления теплоты присоединения второй молекулы CrO_3 приходится обращаться к более чем столетней давности работе Грэма [27], единственной в литературе и сомнительной по точности. Положение улучшается, если вместо калия взять аммоний, так как для полихроматов аммония данные имеются [19, 26, 28]. Используя результаты наших измерений по теплотам образования бихромата и трихромата аммония [19] и проводя термохимический цикл (фиг. 4), получаем

$$(NH_4)_2CrO_4 + CrO_3 = (NH_4)_2Cr_2O_7 - \Delta H = Q = 13,8 \text{ ккал} \quad (6)$$

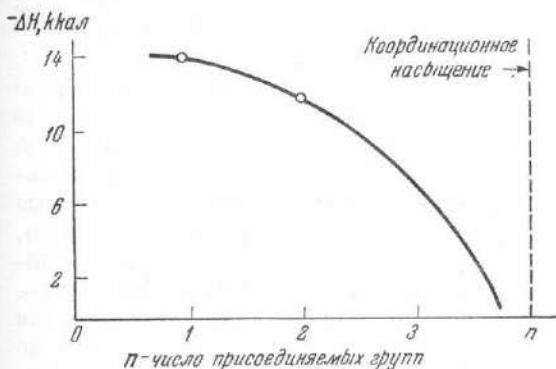
и

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + CrO_3 = (NH_4)_2Cr_3O_10 - \Delta H = Q = 11,7 \text{ ккал} \quad (7)$$

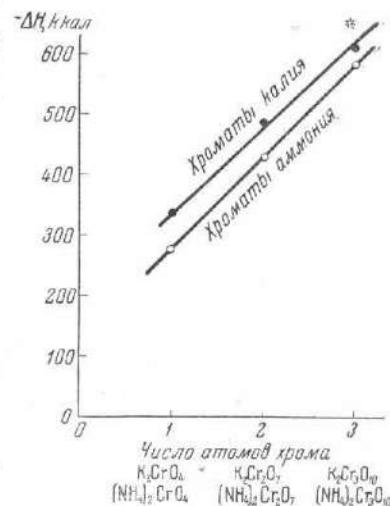
Представленные тепловые эффекты (6) и (7) показывают, что по мере

присоединения группы CrO_3 к аниону энергия присоединения падает, приближаясь, по видимому, к нулю по достижении координационного насыщения в качественном соответствии с типом кривой, теоретически ожидаемой на основании приведенного выше термодинамического рассмотрения модели изополианионов (фиг. 5).

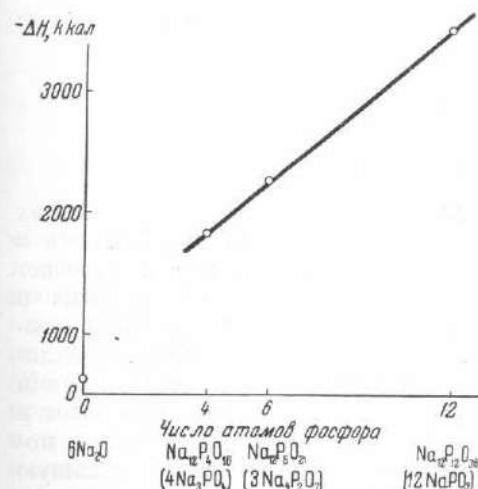
Скудость материала препятствует дальнейшим иллюстрациям. Гораздо больше возможностей представляет термохимия для проверки другого положения, касающегося аддитивности в теплотах образования.



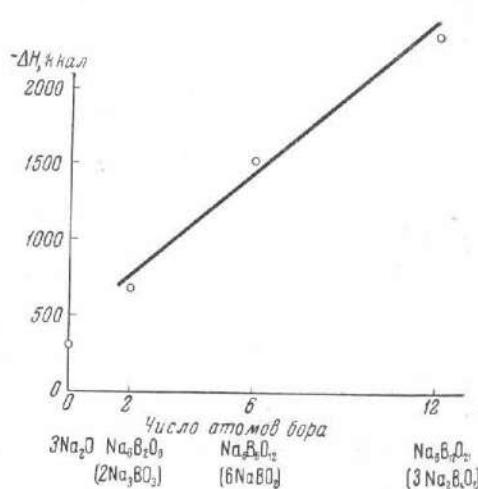
Фиг. 5. Экспериментальные точки и теоретически ожидаемый ход кривой зависимости теплоты образования от числа присоединяемых групп CrO_3 к хромату аммония (твердое состояние)



Фиг. 6. Сопоставления по термохимии полихроматов



Фиг. 7. Сопоставления по термохимии фосфатов натрия



Фиг. 8. Сопоставления по термохимии боратов натрия. Значения для теплот образования NaBO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ взяты из справочника [28]

Построение цикла по экспериментальным термохимическим константам позволяет получить материал, достаточный для выявления хода зависимости теплоты образования полисолей от числа атомов металла в данной соли. На фиг. 6 эти данные представлены для химии хрома. На оси

ординат даны теплоты образования ($-\Delta H$) твердой соли в килокалориях.

Аналогичные графики даны для химии фосфора, где орто-, пиро- и метафосфорные кислоты представлены формулами, обладающими одним и тем же количеством атомов натрия в их солях, чтобы иметь сравнимые между

собой стехиометрические отношения ($4\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_{12}\text{P}_4\text{O}_{16}$; $3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Na}_{12}\text{P}_6\text{O}_{21}$; $12\text{NaPO}_3 = \text{Na}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{36}$). То же сделано для ряда боратов ($2\text{Na}_3\text{BO}_3 = \text{Na}_6\text{B}_2\text{O}_6$; $6\text{NaBO}_2 = \text{Na}_6\text{B}_6\text{O}_{12}$; $3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = \text{Na}_6\text{B}_{12}\text{O}_{21}$) и силликатов ($2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 = \text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_{10}$; $3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $6\text{CaSiO}_3 = \text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$).

Во всех случаях пульное значение на абсциссе отвечает теплоте образования исходного окисла и, естественно, не должно находиться на той же прямой. Остальные точки, в пределах ошибок опыта, удовлетворительно отвечают линейной зависимости. Интересно, что на фиг. 6 для полихроматов

Фиг. 9. Сопоставления по термохимии силликатов кальция и стронция. Данные для Ca_3SiO_5 Sr_2SiO_4 взяты из справочника [28]

резкое отклонение дает теплота образования трихромата аммония по Каству (отмечено на фиг. 6 звездочкой); явную ошибочность его определения мы уже отмечали [19].

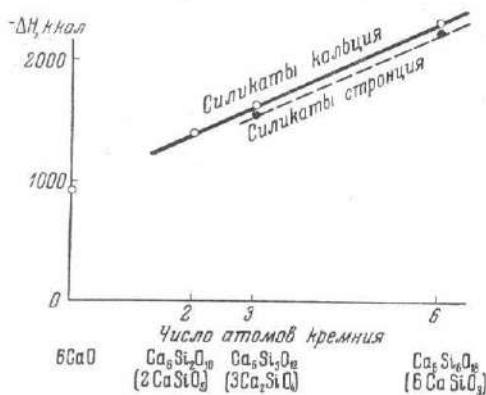
Рассматривая все приводимые здесь графики, нельзя не убедиться в том, что теплота образования соли действительно пропорциональна числу присоединяющихся атомов хрома, фосфора, бора или кремния, и, следовательно, присоединение новых групп в гомологическом ряду молекул изополисоединений в первом приближении подчиняется принципу аддитивности.

III. ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

§ 1. Электронное строение молекул

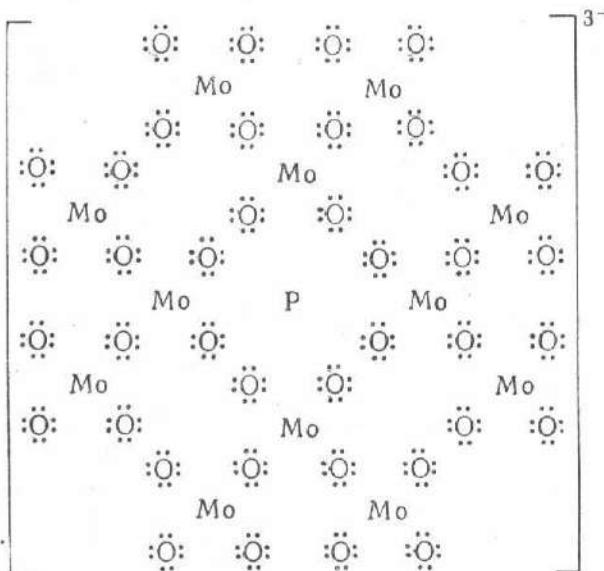
Мы подробно с привлечением кристаллохимических и термохимических данных рассмотрели простую модель изополисоединений и убедились в том, что при пространственном построении — а именно это и отвечает действительности — разница между теориями Миолатти — Розенгейма и Пфейфера оказывается лишь кажущейся, вызванной особенностями плоскостного начертания формул строения. Как мы уже отмечали, предложенная нами модель, допускающая представление о многослойном строении комплексного радикала сферической симметрии, охватывает в равной мере и изополисоединения и гетерополисоединения. Однако последние играют в химии комплексных соединений настолько большую роль, что на их химическом строении необходимо остановиться особо. Мы не будем приводить здесь фотографий моделей пространственного расположения частиц, так как для столь больших молекул они теряют наглядность, и будем довольствоваться плоскими проекциями с учетом тех условий, которым подчинен переход от плоскости к пространству.

Представляет интерес подвергнуть анализу какой-либо из наиболее спорных вопросов в данной области, для того чтобы убедительнее показать устранение противоречий, достигаемое, если встать на нашу точку зрения, а также возможность расширения теоретического объяснения



ния давно установленных экспериментальных фактов. Начнем с обсуждения химического строения фосфорномолибденовой кислоты, хорошо известной в химии комплексных соединений, изученной в свое время Розенгеймом [14, 29], затем подвергнутой рентгеноанализу Кеггином [12] и позже исследованной Е. А. Никитиной [30]. Полученные Е. А. Никитиной результаты, по ее мнению, противоречат теории Розенгейма и данным Кеггина, а по мнению Б. В. Некрасова [31] (отметившего, однако, фактическое использование Е. А. Никитиной теории Розенгейма), на-против, отвечают представлениям Кеггина.

Достаточно обратиться к рассмотрению предлагаемой нами схемы (фиг. 10), чтобы прийти к выводу об устранении существующих разноречий.



Фиг. 10. Многослойная плоскостная электронная схема строения иона $[P(MoO_4)_4 \cdot 8 MoO_3]^{3-}$

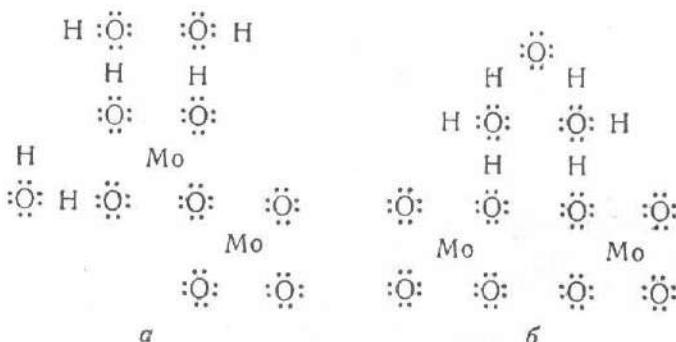
Недостаточными, однобокими, верными лишь частично являются и теории Розенгейма — Миолатти и Пфейфера, взятые порознь. Справедлива теория, синтетически объединяющая оба возврата. Такое единство противоположностей вытекает из того, что восемь внешних молибден-кислородных группировок, как это хорошо видно на схеме, а еще лучше — на пространственной модели, представляя собой группировки MoO_4 (Миолатти, Розенгейм), одновременно обладают тремя кислородами, направленными наружу каждая, благодаря чему способны фигурировать и как MoO_3 (Пфейфер). От характера проводимых физико-химических измерений, или же химических реакций, в которых участвует комплекс, зависит, будут ли проявлять себя преимущественно MoO_4 - или MoO_3 -группировки, наподобие того, как, например, H_2O в исследованиях термической диссоциации проявляет себя как построенная из водорода и кислорода, а в исследованиях электролитической диссоциации — так, как будто она построена из гидроксил-иона и протона; верно и то и другое, хотя речь идет об одном и том же веществе, обладающем единым строением.

Работа Кеггина убедительно доказывает однослойный характер комплексного аниона, трактуемого нами как сферическое многослойное

образование. Согласно этой теории мы получаем и трехосновность кислоты, вытекающую из электронного баланса в комплексном радикале, требующего наличия трех отрицательных зарядов радикала или же, соответственно, трех водородных ионов во внешней сфере. Однако, как будет показано в дальнейшем, в некоторых случаях возможно и большее проявление основности.

2. Строение кристаллогидратов гетерополисоединений. Представление о «водяном мостике» как строительной единице в структуре некоторых гидратов

Ни теория Миолатти — Розенгейма, ни теория Пфейфера не дают ясного ответа на вопрос о положении и свойствах молекул кристаллогидратной воды, обычно присутствующих в гетерополисоединениях. Между тем к этой интересной проблеме можно подойти как с позиции учения



Фиг. 11. Структурные элементы гидратированных кислородомолибденовых тетраэдров наружного слоя
а — первый гидратационный слой; б — «водяные мостики» второго гидратационного слоя

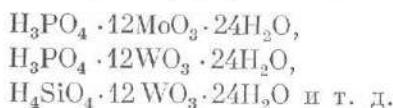
о водородной связи, являющегося одним из крупных заслуг русской школы химиков — прежде всего, Н. Н. Бекетова и М. А. Ильинского [32], — так и с позиций предлагаемых нами электронно-структурных формул данного класса соединений.

Дело в том, что вода, молекула которой является диполем, может присоединиться к кислородам, окружающим ионы молибдена, двояким образом. Или образуя водородную связь между «собственным» и «молибденовым» кислородами (фиг. 11, а), или сразу двумя водородами к двум кислородам, принадлежащим соседним уже гидратированным кислород-молибденовым тетраэдрам, образуя связующий «водяной мост» при участии, следовательно, нескольких водородных связей (фиг. 11, б). Первый вариант осуществляется легче, так как не требует деформации молекулы, т. е. растяжения связей или изменения валентных углов, второй — менее устойчив, так как требует некоторой деформации. Поэтому образование первого гидратного слоя должно происходить по варианту фиг. 11, а.

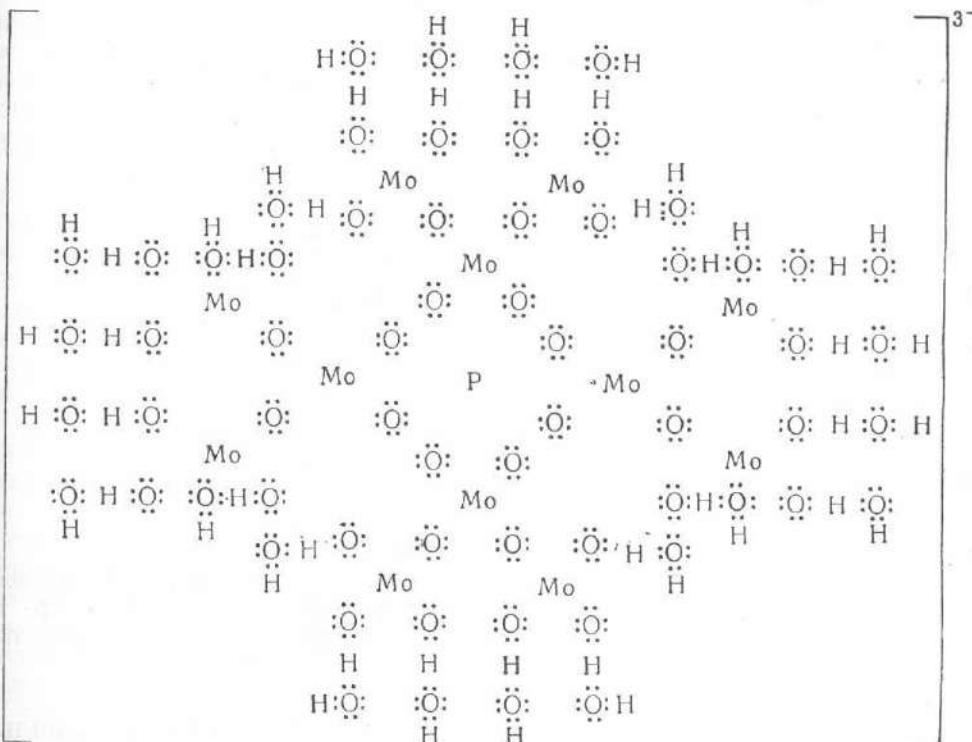
Из фиг. 10 видно, что наружный слой комплексного аниона содержит восемь молибденов и соответственно, двадцать четыре наружных кислорода, а значит следует ожидать кристаллогидрата с $24\text{H}_2\text{O}$.

Электронное строение такого гидратированного радикала дано на фиг. 12.

Как известно, фосфорномолибденовая, фосфорновольфрамовая, кремневольфрамовая и многие другие кислоты дают хорошо образованные и хорошо изученные кристаллогидраты [4,29] состава

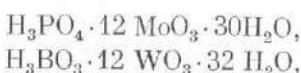


Кристаллогидраты с меньшим количеством воды будут обладать незаполненными «вакансиями», их структуры будут менее компактны, кристаллизоваться они должны хуже, что и наблюдается в действитель-



Фиг. 12. Электронное строение гидрата $[\text{P}(\text{MoO}_4)_4](\text{MoO}_3)_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{3-}$

ности, как на это обращает внимание А. А. Гринберг [4]. По $24\text{H}_2\text{O}$ отнюдь не являются пределом, так как по заполнении всех 24 вакантных мест возможна гидратация по варианту фиг. 11, б, связующая каждый раз попарно восемь наружных гидратированных кислород-молибденовых группировок и дающая в результате 6—8 добавочных молекул H_2O (ср. фиг. 11, б и 13), т. е. кристаллогидрат с общим содержанием воды в 30 и, максимум, 32 H_2O . Действительно, известны такие соединения, как:



и, напротив, неизвестны стехиометрические соединения с большим числом молекул воды.

Дополнительным аргументом в пользу предлагаемого объяснения строения кристаллогидратов является их прекрасная растворимость в воде.

• Внешний слой уже содержит элементы водяной структуры, особенно при наличии «водяных мостиков», по существу присутствующих и в чистой воде, согласно общепринятой в настоящее время модели строения жидкой воды по Берналу и Фаулеру [7]. Образно говоря, такой гидро-



Фиг. 13. Порядок расположения «водяных мостиков» в гидратированном гетерополианионе ($24 \text{ H}_2\text{O}$). Предельный гидрат с содержанием 32 молекул H_2O получается присоединением к 8 внешним кислородам еще 8 H_2O , образующих следующий слой

фильный анион будет обладать значительным сродством к воде, содержащей те же структурные элементы, и поэтому кристаллогидраты изополи- и гетерополисоединений должны быть хорошо растворимыми в воде, как это и наблюдается в действительности.

IV. ИЗОПОЛИ- И ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ КАК ХИМИЧЕСКИЕ ИНДИВИДЫ

1. Дальтониды и бертолиды в химии изополи- и гетерополисоединений

В конце двадцатых годов нашего века с очевидностью выяснилось, что многие представители гетеро- и изополисоединений плохо подчиняются простым законам стехиометрии, обладают непостоянным составом, обнаруживают трудно объяснимую основность кислот. Возникли сомнения в самой возможности установления химической индивидуальности этих соединений в твердом состоянии [9]. Считая, что их однородность в кристаллической фазе далека от определенности и что только исследование растворенных молекул способно повести к познанию их природы, Яндер исследовал спектры абсорбции, электрохимические свойства и коэффициенты диффузии в водных растворах и пришел к выводу, что полианионы обнаруживают коллоидальные свойства, причем, в зависимости от разбавления, мы имеем дело с равновесием:

$$\text{молекулы} \rightleftharpoons \text{колloid} \rightleftharpoons \text{кристаллоид}. \quad (8)$$

Несомненно, исследования школы Яндера внесли много нового в понимание природы растворов этого класса комплексов, не исключено, что

здесь в некоторых случаях образуются коллоидные системы. Но даже независимо от сомнений в надежности примененных в данном случае экспериментальных методов, нельзя согласиться с их преувеличением положительной оценкой [10]. Наоборот, сама постановка проблемы в целом представляется нам неправильной, так как о химическом индивиде мы наиболее уверенно судим, исследуя его собственную фазу и притом кристаллическую фазу, если он может быть получен в кристаллическом виде, но отнюдь не изучая его в посторонней (водной среде) фазе, способной изменить многие его свойства. Почти все гетеро- и изополисоединения могут быть получены в виде хорошо образованных кристаллов или в одном из проведенных многочисленных рентгеновских исследований не возникали опасения в возникновении аморфных веществ. Именно — в отличие от подхода Яндерса — из исследования твердых тел и следует исходить в изучении индивидуальной природы гетеро- и изополисоединений, разумеется, в тесном контакте с изучением свойств растворенных молекул.

Вопрос о том, является ли данный химический индивид дальтонидом, т. е. соединением постоянного состава и кратных пропорций, или же бертоллидом, т. е. соединением переменного состава, решается исследованием диаграмм состав — свойство для выяснения нахождения или же отсутствия сингулярии точки в пределах гомогенной фазы, отвечающей изучаемому индивиду. Наилучшим является метод диаграммы плавкости, но он никогда не применялся для интересующих нас соединений, ввиду легкости их разложения при плавлении. Поэтому для решения вопроса в настоящее время можно привлечь только косвенные исследования.

Прежде всего, можно привести два соображения, заранее делающих вероятным распространение бертоллидов среди гетеро- и изополисоединений. Во-первых, по мере роста числа присоединяющихся групп, центральный ион, особенно если он обладает более слабым силовым полем, чем в случае хрома, оказывает уже значительно меньшее связующее («цементирующее») влияние на присоединяемые группы. Поэтому сложные изополи- и гетерополисоединения, содержащие во втором слое менее прочно удерживаемые группы, к числу которых, прежде всего, относится вода, могут обладать переменным составом и не подчиняться ни закону постоянства состава, ни закону кратных отношений. Таким образом, в случае кристаллогидратов можно встретить соединения бертоллидного типа. Во-вторых, о том же самом говорит простая аналогия между данным классом соединений и обычными координационными соединениями. Впервые бертоллиды в химии комплексных соединений обнаружены при исследовании платиновых комплексов [11], тем более оправдано ожидать их существование в области более сложных гетеро- и изополисоединений. Экспериментальные исследования на самом деле дают много, хотя и не строгих (вернее, не прямых, а косвенных) доказательств, подтверждающих высказанные выше теоретические ожидания.

Приведем хотя бы некоторые из них. Так, Е. А. Никитина и А. С. Ко-курица [33] подтвердили систематические отклонения от стехиометрии для вольфрамовых бронз, наличие же непрочных соединений лития и натрия в сплавах состава $\text{MeO} - \text{MeO}_3$ и отклонения от стехиометрии в результате испарения обнаружили Викт. И. Спицын и И. М. Кулешов [22]. Кроме того, обратимые химические превращения в кислых молибдатах цезия, установленные последними авторами методом термоанализа, повидимому, также объясняются лабильностью внешних групп, связанной с отклонениями от дальтоновского типа соединений. В предыдущем разделе мы рассматривали гидратированные формы гетерополисоединений. В них вода входит в число периферических групп многослойной структуры;

она относительно слабо связана с комплексом; содержание ее может варьировать в зависимости от условий синтеза. Можно думать, что существование таких, давно известных молекул, в которых содержится переменное и «аномальное» количество воды, как, например:

и



также связано с образованием бертоллидных фаз.

Эти примеры являются косвенными доказательствами правильности объяснения природы изополи- и гетерополисоединений как веществ, многие из которых относятся к числу бертоллидов, однако, как правило, мало отклоняющихся по своему составу от обычных стехиометрических формул.

Исследование этого класса веществ представляет, таким образом, интерес не только для химии комплексных соединений, но и для физико-химического анализа и для общей химии в целом. Такое изучение, в ряде случаев, позволяет по новому подойти к ряду вопросов общей химии, касающихся возникновения твердых соединений, на первый взгляд весьма далеких от обсуждаемой нами области; ниже мы приводим один из таких примеров.

2. Кристаллогидраты инертных газов как высшие формы кислородных кислот

Схемы Розенгейма и Миолатти недаром получили в недавнем прошлом столь большое распространение в химии комплексных соединений. Они не только впервые позволили рационально классифицировать большое число соединений, но при их помощи можно было предвидеть состав ряда новых синтезируемых соединений. Мы приведем здесь новый пример, дающий интересную иллюстрацию предвидения соединений инертных газов с водой.

Гетерополикислоты часто трактуются как молекулы высших форм кислородных кислот с кислородными атомами, замещенными на кислотные остатки; некоторые из таких кислот, например $\text{H}_6[\text{TeO}_6]$ и $\text{H}_5[\text{JO}_6]$, получены в чистом виде. Поскольку валентности Н и О постоянны и равны 1 и 2, зарядность радикала XO_6 определяется максимальной валентностью атома X. Это хорошо видно из табл. 2.

Таблица 2
Высшие формы кислородных кислот

Центральный атом X	Его валентность	Формула высшей кислородной кислоты	Вероятное направление роста кислотной диссоциации
B	3	$\text{H}_9[\text{BO}_6]$	
Si	4	$\text{H}_8[\text{SiO}_6]$	
P	5	$\text{H}_7[\text{PO}_6]$	
Te	6	$\text{H}_6[\text{TeO}_6]$	
J	7	$\text{H}_5[\text{JO}_6]$	↓

На фиг. 14 наглядно представлена связь между валентностью n центрального атома X и основностью h соответствующей кислородной кислоты, вытекающая из простых правил стехиометрии. Экстраполяция до нульевой валентности, т. е. состояния окисления, равного нулю, что имеет место для атомов инертных элементов, дает h, равное 12, и формулу

соответствующей кислоты $H_{12}(XO_6)$ или, что то же, формулу гидратов инертных газов $X(H_2O)_6$. Хорошо известно, что именно такие соединения — шестиводные кристаллогидраты элементов нулевой группы действительно получены [7].

Являются ли они, однако, двенадцатиосновными кислотами? Разумеется, нет. И здесь мы должны подчеркнуть однобокий, формальный характер подобного схематизирования. Оно должно быть обязательно дополнено физико-химической характеристикой молекулярных форм.

Так, учитывая вероятный рост кислотной диссоциации (графа 4, табл. 2), можно считать диссоциацию $H_{12}(XO_6)$ близкой к диссоциации чистой воды, что позволяет рассматривать эту кислоту и как амфотерный гидрат $X(H_2O)_6$, что и наблюдается на самом деле.

Интерес приведенного примера в том, что ни из каких других простых химических соображений нельзя заранее вывести формулы гидратов инертных элементов.

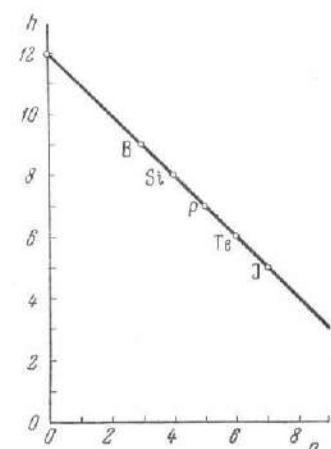
3. Основность изополи- и гетерополикислот

Предыдущий раздел имеет лишь косвенное отношение к главной задаче нашей статьи, т. е. к вопросу о химическом строении сложных комплексных молекул. Настоящий раздел затрагивает одну из самых существенных сторон проблемы, так как определение основности издавна является одним из наиболее важных методов установления строения молекул кислот.

К сожалению, как раз в области гетерополисоединений определения основности не приводят к вполне определенным и надежным решениям вопросов о строении молекул. Эти определения, проводимые обычно путем исследования водных растворов, нередко соответствуют формулам, отличным от предлагаемых рентгенологами. Для объяснения этих противоречий следует учесть сложность гидролитического расщепления молекул гетерополикислот в водной среде, на что справедливо указывал Б. В. Некрасов [31] и что согласуется со многими исследованиями Яндерса и его сотрудников [9].

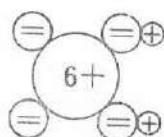
Нам представляется возможным развить несколько иной, вытекающий из всего предыдущего изложения подход к рассмотрению основности изополи- и гетерополикислот. Подчеркивая его приближенный и предварительный характер, мы, однако, позволяем себе отметить то, что он объясняет факты, не получившие до настоящего времени еще сколько-нибудь удовлетворительного объяснения.

Главным признаком основности любой сложной кислоты является соотношение валентности атомов, входящих в ее состав, а также их пространственное расположение, что дает стехиометрическая формула в сочетании с данными рентгеноструктурного анализа. Хорошим примером может служить фосфорномолибденовая кислота, подробно рассмотренная нами ранее (см. фиг. 10). Как электронный баланс атомов в комплексном радикале, так и данные рентгеновского исследования (Кеггин) говорят о наличии трех отрицательных зарядов радикала и, следовательно, требуют рассмотрения данной кислоты как трехосновной.



Фиг. 14. Связь между состоянием окисления (валентностью) центрального атома n и основностью h высшей кислородной кислоты. Данные табл. 2

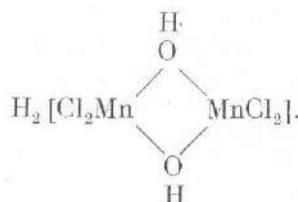
Но этим дело отнюдь не исчерпывается. В отличие от общепринятых до сих пор представлений, мы полагаем, что молекулы кристаллогидратной воды находятся в периферическом слое этого объемистого аниона и способны не только к «водородной связи» с тетраэдрами MoO_4 (см. фиг. 12), но и к частичному гидролитическому расщеплению. Уже простые электростатические модели, в свое время развитые Косселеем для объяснения природы кислот и оснований, говорят в защиту такого предположения. В случае молибдена мы имеем такой же маленький и такой же многозарядный ($6+$) ион, как и в случае серы, когда за счет взаимодействия окисла и воды образуется серная кислота



один из водородов которой отцепляется легко, а другой с трудом, так что группировка ОН прочно связана с центральным атомом, чем и объясняется прочность иона HSO_4^- . Такое гидролитическое расщепление, приводящее к образованию дополнительного количества ионов водорода за счет кристаллизационной воды, уже давно рассматривается многими химикиами, как имеющее широкое распространение в химии кристаллогидратов. К числу первых работ относятся работы одного из авторов [24] и, позже, Meerweina [34]. Совсем недавно опубликована статья Кэстора и Базоло [35], пришедших на основании своего исследования к выводу о том, что ряд кристаллогидратов следует рассматривать как аквогидроксокомплексы. Так, например, четырехводный хлорид марганца представляет собой, по крайней мере в концентрированных растворах, комплекс:



а моногидрат димерен и обладает структурой

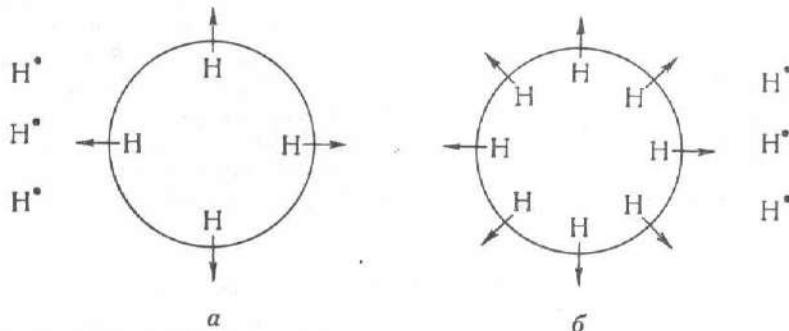


Добавочный ион водорода появляется за счет диссоциации молекул кристаллизационной воды*.

Действительно, добавочная кислотность должна соответствовать строению молекулы гетерополикислоты. Достаточно внимательно проанализировать предложенную нами структуру гидрата гетерополианиона $[\text{P}(\text{Mo}_4)_8\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{3-}$, избранного нами в качестве примера, чтобы убедиться в том, что возможны два предельных случая такой дополнительной кислой диссоциации. Во-первых, гетерополианион в целом обладает тетраэдрической симметрией, что делает вероятным представление о четырех протонах, лабильных и способных к миграции во внешнюю сферу

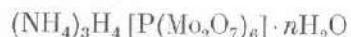
* Интересную мысль о переходе кристаллогидратной воды частично в оксониевую форму недавно высказал также И. В. Шипкин [36]. Возникновение гидроксониевого иона H_3O или же гидратированного протона $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, являющегося, как известно, носителем кислотных свойств, он объяснял процессами типа: $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$.

(фиг. 15а). Во-вторых, поскольку наружный слой аниона составлен из восьми молибден-кислородных группировок, во внутренней сфере могут присутствовать и восемь, способных к миграции во внешнюю сферу, протонов (фиг. 15б). Всего же, дополнительно к трем «постоянным» протонам, предусматриваемым «жесткой» моделью (фиг. 12), это дает четыре и восемь протонов или же, в сумме, семь и одиннадцать. В этих пределах, благодаря лабильности связи внешних молекул воды гетерополианиона, испытывающих кислую диссоциацию, возможны все промежу-



Фиг. 15. Схема «дополнительной диссоциации», т. е. возможной миграции внутренних водородов во внешнюю сферу.
а — семиосновная кислота; б — одиннадцатиосновная кислота

точные формы. Таким образом, мы приходим к выводу о возможности существования, кроме хорошо известной трехосновной фосфорномолибденовой кислоты, более многоосновных форм той же кислоты, вплоть до одиннадцатиосновной фосфорномолибденовой кислоты, что находится в соответствии с фактами, экспериментально установленными в уже цитированной нами работе Е. А. Никитиной, получившей эти кислоты, включая семи- и одиннадцатиосновную. Интересно, что еще Розенгейм [37], изучая реакцию фосфорномолибденовой кислоты с туанидином, доказал ее семиосновность и высказал мысль, что хорошо известная и устойчивая трехзамещенная аммонийная соль может быть представлена формулой



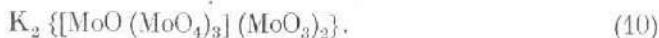
Но он не смог объяснить, почему именно четыре водорода занимают в этой молекуле особое место — факт, понятный при первом же взгляде на фиг. 15а.

Таким образом, налицо удовлетворительное соответствие теоретических предположений и опытных данных. Однако было бы неосторожностью считать такое соответствие достаточным для обоснования приведенной выше трактовки многоосновности сложных кислот. Не следует упускать из виду, что во многих случаях возможно гидролитическое изменение основности в растворе, по ранее упомянутым схемам Б. В. Некрасова и Г. Яндерса. Кроме того, предложенное здесь объяснение не является однозначным и неоспоримым следствием развитых нами общих положений о химическом строении изополи- и гетерополисоединений. Тем не менее, все сказанное выше побуждает отнести с вниманием к дальнейшему выявлению и отрицательных и положительных сторон развивающегося допущения «дополнительной диссоциации» гетерополианиона за счет кислотной диссоциации его кристаллогидрата. Вопрос только поставлен, но далеко еще не решен.

4. Координационные формулы изополи- и гетерополисоединений

После подробного обсуждения мнимых различий между формулами Миолатти — Розенгейма и Пфейфера, данного нами в предыдущих разделах, казалось бы излишним вновь обращаться к координационным формулам изополи- и гетерополисоединений. Однако нам кажется желательным предложить несколько иное, сравнительно с применяемыми до сих пор начертание координационных структур названных классов соединений, лучше отображающее их слоистый характер. В нем на первом месте в скобках идет атом-комплексообразователь, затем адденты первой сферы, затем группы, входящие во вторую сферу, затем в третью, причем внешние атомы или радикалы помещаются за пределами фигурных скобок. Разумеется, рассматривая эти формулы, следует иметь в виду все пояснения их физико-химического смысла, данные нами ранее.

Сущность предлагаемых формул лучше всего поясняется конкретными примерами. Так, для изополисоединений рассмотрим в качестве примера тексаизополимолибдат калия:



Для гетерополисоединений возьмем в качестве примера уже рассматривавшийся нами подробно пример калийной соли 24-кристаллогидрата фосфорномолибденовой кислоты, в котором отчетливо видно расположение молибден-кислородных тетраэдров в двух оболочках и молекул воды в третьей. В табл. 1 мы уже пользовались подобным начертанием (см. также примечание к указанной таблице)



Детальным пояснением этой общей координационной формулы служит электронно-структурная схема (фиг. 12).

Заканчивая настоящее сообщение, отметим желательность углубления теоретической обработки накопленного на протяжении длительного времени многими исследователями обширного экспериментального материала. Если бы удалось наметить путь, приводящий в единую систему объяснения разнообразных свойств изополи- и гетерополисоединений, систему, отвечающую современному состоянию химии, можно было бы надеяться на дальнейший прогресс этой важной области химии комплексных соединений. Настоящая статья представляет собой опыт разработки подобной системы.

ВЫВОДЫ

1. Объяснения строения изополи- и гетерополисоединений, предложенные Миолатти и Розенгеймом, а также Пфейфером, недостаточны и односторонни; это не взаимоисключающие, а одновременно верные и взаимодополняющие представления, синтетически объединяемые общей теорией химического строения, предусматривающей пространственное расположение атомов и поддерживаемой экспериментальными данными кристаллохимии.

При помощи моделей, построенных по данным кристаллохимии, показано, что формулы как Миолатти—Розенгейма, так и Пфейфера, теряют физический смысл при переходе к пространственным представлениям и сохраняют значение лишь классификационного средства при плоскостном изображении молекул.

2. Для различных химических реакций, или же для различных методов измерения, доступны или группировки наружных атомов (например, CrO_3 в полихроматах), или вся структурная единица (например, CrO_4^2-), а потому попытки химическим путем установить однозначно и убедительно правильность той или другой теории не приводили к успеху.

3. Предложенное нами представление о строении изополи- и гетерополисоединений исходит из пространственных моделей, устраняет мнимые противоречия, существующие в данной области химии комплексных соединений, и позволяет развивать далее плоскостные электронно-структурные формулы строения с соблюдением учета перехода от пространственных образов к плоскостным проекциям.

4. Теплота присоединения групп MeO_3 к центральному тетраэдру MeO_4^{2-} падает с увеличением числа групп, стремясь к минимуму по мере приближения к координационному насыщению (к. ч. 4). Температура же образования моля в гомологическом ряду изополисолей из элементов приблизительно пропорциональна числу атомов элемента, присоединяющегося к кислороду в анионе. Таким образом, экспериментальные данные термохимии находятся в согласии с обсуждаемой авторами пространственной моделью изополисоединений.

5. В предлагаемых формулах строения кристаллогидратов гетерополисоединений молекулы воды размещаются в наружном слое аниона, осуществляя водородные связи с кислородами комплексных тетраэдров (или октаэдров) предшествующего слоя. Введено представление о «водяному мостику», состоящем из цепи (трех) молекул воды, как связующей единице в структуре ряда гидратов.

6. Неподчинение некоторых изополи- и гетерополисоединений законам постоянства состава и кратных отношений может быть объяснено с позиций учения о дальтониках и бертоллидах.

7. Рассмотрение гидратов инертных газов как высших форм кислородных кислот позволяет предвидеть состав кристаллогидратов элементов нулевой группы.

8. Предлагаемые формулы строения кристаллогидратов гетерополикислот позволяют объяснить наблюдаемую на опыте высокую основность этих кислот, превышающую ожидаемую из элементарных стехиометрических соображений.

9. Даны новые координационные формулы изополи- и гетерополисоединений, наглядно представляющие слоистое строение анионов этих сложных молекул.

Поступило в редакцию
13 января 1954 г.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт общей и неорганической
химии им. И. С. Курнакова АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский и Е. А. Никитина. Журн. общ. химии, 1931, 63, 240; Журн. общ. химии, 1931, 63, 247; Журн. общ. химии, 1932, 64, 681; А. В. Раковский и А. В. Бабаева. Журн. общ. химии, 1933, 65, 59.
2. Викт. И. Спицын. ЖРФХО, 1926, 58, 474.
3. Е. А. Никитина и А. С. Кокурина. Журн. общ. химии, 1950, 20, 1380.
4. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., Госхимиздат. 1951.
5. A. Miotlatti. J. prakt. Chem., 1908, 77, 419; A. Rosenheim. Z. anorg. Chem., 1917, 100, 325; R. Abegg. P. Auergbaeh. Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. IV, 1, 2-te Heft, Leipzig, 1921, стр. 977—1064.
6. P. Pfeifer. Z. anorg. Chem., 1918, 105, 26.