

УДК 541.49:621.3.035.45

КОМПЛЕКСНО-КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ

С. В. Волков, О. Б. Бабушкина

Структура расплавов солевых систем с комплексообразованием типа $\text{CoCl}_2\text{—RbCl}$, $\text{NiCl}_2\text{—Li}$, K/Cl , $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$, $\text{MgCl}_2\text{—ACl}$ (A — щелочной металл) описывается комплексно-кластерной моделью строения, предложенной автором работ [1, 2]. Согласно этой модели разбавленная по иону металла-комплексообразователя область расплава в концентрационном интервале $0 < X_{\text{MY}_2} \leq 0,1$ (X_{MY_2} — мольная доля MY_2 : CoCl_2 , NiCl_2 и т. п.) включает комплексные ионы максимальной для таких систем координационной насыщенности MY_4^{2-} и правильной тетраэдрической симметрии, не искаженной из-за сферичности их окружения большим количеством внешнесферных катионов A^+ и последующего слоя анионов Y^- . В более концентрированной по иону металла-комплексообразователя области расплава, ориентировочно в пределах $0,1 \leq X_{\text{MY}_2} \leq 0,33$, наблюдаются искажение этих же комплексных ионов и заметная диссоциация из-за того, что возникает асимметричность их окружения уже недостаточным количеством внешнесферных катионов. Вследствие этого перестают обеспечиваться условия полной изоляции одного комплексного иона от другого. В области расплава $0,33 \leq X_{\text{MY}_2} < 1$ преимущественно фиксируются кластерные группировки с тетраэдрической координацией ячеек $\text{A}^+ \dots [\text{MY}_4]^{2-} \dots \text{M}^{2+}$, переходящие в пределе для расплава индивидуальной соли MY_2 в кластеры $[\text{MY}_4]_\infty$.

Хотя предложенная равновесная комплексно-кластерная модель строения систем расплавленных солей с комплексообразованием, акцентирующая внимание на доминирующей структуре расплава, подтверждена достаточным экспериментальным материалом, она базировалась на галогенидных системах солей, преимущественно хлоридных и, следовательно, обсуждала комплексы состава MY_4^{2-} преимущественно тетраэдрического типа [3].

Цель настоящей работы — распространить комплексно-кластерную модель на другие системы расплавленных солей с комплексообразованием, в частности нитратные и тиоцианатные, а также на комплексы иного состава (например MY_6^{4-}) и симметрии (O_h). Для этого были исследованы комплексы Co (II) в нитратном и Ni (II) в тиоцианатном расплавах методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП).

Электронные спектры поглощения координационных соединений Co (II) и Ni (II) записывали на регистрирующем спектрофотометре «Specord UV-VIS» в области $30000\text{—}12500\text{ см}^{-1}$, переоборудованном для высокотемпературных исследований [4].

В данной работе исследованы: расплавы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в эвтектике $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ при температуре $150\text{—}160^\circ$ в концентрационном интервале соли металла-комплексообразователя $0,008\text{—}3,2$ моль/л, расплавы $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ в KSCN — при $180\text{—}210^\circ$ и концентрации $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ $0,01\text{—}2,57$ моль/л. Из-за необходимости работать в широком концентрационном интервале солей металлов-комплексообразователей для регистрации ЭСП применяли стандартные кварцевые кюветы с фиксированной толщиной поглощающего слоя ($10\text{—}1$ мм), а также методику снятия ЭСП в тончайшем слое ($0,05\text{—}0,2$ мм), удерживаемом силами

поверхностного натяжения между кварцевыми пластинами в кювете [5]. Для проверки достоверности молярных коэффициентов экстинкции частиц в расплаве (ϵ) провели контрольные эксперименты, в которых получили ЭСП расплавов 0,1 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ и 0,52 моль/л $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ в KSCN как в кювете толщиной 1 мм, так и между пластинами в тонкослойном варианте. Для координационного соединения $\text{Co}(\text{II})$ получены соответственно значения $\epsilon = 95,0$ и $95,3$, для $\text{Ni}(\text{II})$ — 15,4 и 15,6.

Как показали исследования комплексообразования $\text{Co}(\text{II})$ в нитратных расплавах $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$, $\text{AgNO}_3\text{—KNO}_3$ и других [6], в области разбавленных по иону металла-комплексообразователя растворов (0,008—0,1 моль/л) образуется комплексный ион $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$. Этот комплекс при сравнительно низких температурах (до $\sim 170^\circ$) — центросимметричен. Методами электронной и колебательной (комбинационного рассеяния и инфракрасной) спектроскопии установлено, что в расплавах его симметрия — тетрагонально искаженная октаэдрическая D_{4h} [7]. В случае сохранения этого единственного комплекса в расплаве и неизменности его строения и симметрии при изменении концентрации $\text{Co}(\text{II})$ в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—Li, K/NO}_3$ ЭСП расплавленных растворов должны характеризоваться: подчинением растворов закону Бугера — Ламберта — Бэра; постоянством коэффициентов экстинкции комплекса ϵ и полуширин полос его поглощения $\delta_{1/2}$.

Таблица 1

Характеристики электронных спектров поглощения координационных соединений $\text{Co}(\text{II})$ в расплаве $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ при $150\text{—}160^\circ$

С моль/л	Молярная доля	ϵ	$\delta_{1/2}$ гауссовской полосы, см^{-1}
0,008	0,0007	85)	1360,
0,012	0,0010	83	1376
0,016	0,0015	82	1400
0,050	0,0045	85; 89 ± 6	1360
0,100	0,0090	95	1368
0,360	0,0330	95	1376
0,478	0,0430	93	1376
1,200	0,1090	93	1384
1,480	0,1350	75	1392
1,740	0,1580	77	1408
1,790	0,1630	63	1408
1,880	0,1710	70	1424
2,500	0,2270	51	1440
2,580	0,2350	46	1424
2,850	0,2680	48	1440
2,950	0,2680	41	1440
3,210	0,2920	38	1480
11,000	1,0000	20	

В табл. 1 приведены экспериментально полученные параметры ЭСП комплексных ионов $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$ в расплаве $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—Li, K/NO}_3$ при $150\text{—}160^\circ$ в концентрационном интервале 0,008—3,21 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, снятые в стандартных кюветах (10—1 мм) при концентрации до 0,05 моль/л и в тонкослойных ($\sim 0,05$ мм) — при концентрации свыше 0,05 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Как видно по полосе, относящейся к переходу с уровня ${}^4A_{2g}$ на уровень ${}^4T_{1g}({}^4E_g + {}^4A_{2g})$ терма P в симметрии D_{4h} , при концентрации до $\sim 1,2$ моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в расплаве соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бэра; совершенно четко фиксируется постоянство коэффициента экстинкции комплекса $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$, составляющее 89 ± 6 , и полуширины полосы его поглощения, равное 1375 ± 15 . Начи-

ная с концентрации 1,48 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и выше, отмечается понижение коэффициента экстинкции вплоть до значения $\epsilon \approx 20$, характеризующего индивидуальную соль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и увеличение значений полуширин полос поглощения. Первое свидетельствует об образовании других комплексов, в том числе и более диссоциированных форм $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$, второе — об искажении комплекса $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$, а также наложении спектров других, правда, малочисленных форм.

Анализ ЭСП комплексов никеля в тиоцианатном расплаве приводит к аналогичным наблюдениям. Известно [3, 6], что Ni (II) в тиоцианатном расплаве KSCN при концентрации 0,01—0,1 моль/л $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ и температуре 180—200° существует в виде комплексного иона $\text{Ni}(\text{NCS})_6^{4-}$ правильного октаэдрического (O_h) строения, что было определено методами электронной и колебательной спектроскопии в расплавах.

В табл. 2 приведены спектральные характеристики этого комплексного иона в расплаве KSCN при 180—210° в концентрационном интервале 0,01 — 2,57 моль/л $\text{Ni}(\text{NCS})_2$; при концентрации до 0,52 моль/л $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ — в стандартных кюветах (10—1 мм), а выше — в тонкослойной (~0,2 мм). С увеличением концентрации $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ температура плавления бинарного расплава $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ —KSCN повышается и он разлагается с выделением сульфида никеля. Поэтому снять спектры для более концентрированных по $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ расплавов не удалось. Но и полученные данные по выявленному переходу с уровня ${}^3A_{2g}$ на ${}^3T_{1g}$ термина F при $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ в O_h -симметрии свидетельствуют о том, что при концентрации $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ до $\sim 0,91$ моль/л в расплаве соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бэра и что существует единственный комплекс, характеризующийся постоянными величинами коэффициента экстинкции $\epsilon = 14,4 \pm 1$ и полуширины полосы $\delta_{1/2} = 3450 \pm 80$. Понижение коэффициента экстинкции, а также полуширины полосы поглощения комплекса Ni (II) в расплаве KSCN при $C_{\text{Ni}(\text{NCS})_2} > 0,91$ моль/л свидетельствует об образовании иных форм комплексов. В связи с тем, что в концентрационном интервале $0,1 \leq X_{\text{Ni}(\text{NCS})_2} \leq 0,2$ (для ионов типа MY_6^{4-} граничное условие образования ионов максимальной координационной насыщенности соответствует мольной доли $X_{\text{MY}_2} = 0,2$) перестают соблюдаться условия полной изоляции комплексов $\text{Ni}(\text{NCS})_6^{4-}$ друг от друга из-за недостаточного количества внешнесферных катионов K^+ и создается возможность как диссоциации комплекса $\text{Ni}(\text{NCS})_6^{4-}$, так и образования разноцентровых кластеров $\text{A}^+ \dots \text{Ni}(\text{NCS})_6^{4-} \dots \text{Ni}^{2+}$ и др.

Справедливость комплексно-кластерной модели строения систем расплавленных солей с комплексобразованием применительно к нитратным и тиоцианатным расплавам подтверждается зависимостью коэффициентов экстинкции комплексов $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$ и $\text{Ni}(\text{NCS})_6^{4-}$ от концентрации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ в расплаве (рис. 1) и аналогичной зависимостью для комплекса $\text{Co}(\text{NO}_3)_4^{2-}$, но уже в функции его мольной доли (рис. 2).

Таким образом, аналогично ранее исследованным системам хлоридных расплавов с комплексобразованием [1—3], структуры нитратных и тиоцианатных систем расплавленных солей с комплексобразованием однозначно укладываются в комплексно-кластерную модель их строения. Область разбавленных по иону металла-комплексобразователя

Таблица 2

Характеристики электронных спектров поглощения координационных соединений Ni (II) в расплаве KSCN при 180—210°

C, моль/л	ϵ	$\delta_{1/2}, \text{см}^{-1}$
0,01	13,5	3520
0,05	14,2	3520
0,10	13,4	3360
0,36	15,4	$14,4 \pm 1$ 3440; 3450 ± 80
0,52	15,4	3440
0,52	15,6	3440
0,91	13,1	3440
1,43	11,9	3400
2,12	8,0	3280
2,57	7,1	3200

(до $\sim 0,1$ мольной доли MU_2) систем расплавов содержит единственный комплекс максимальной для данных металла и лиганда координационной насыщенности типа MU_4^{2-} , MU_6^{4-} , неискаженный сферическим полем внешнесферных катионов A^+ . Об этом свидетельствуют помимо приведенных в статье однозначных спектроскопических аргументов еще и другие данные: постоянство коэффициентов активности комплексных

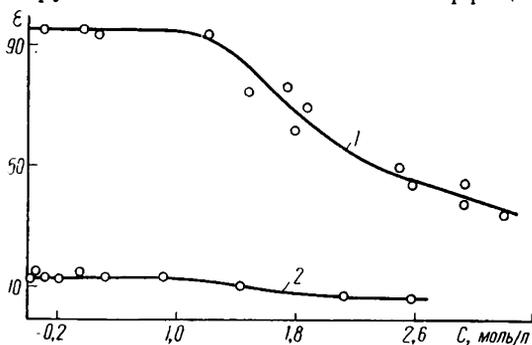


Рис. 1. Зависимость коэффициентов экстинкции комплексов $Co(NO_3)_2^{2-}$ (1) и $Ni(NCS)_6^{4-}$ (2) от концентрации $Co(NO_3)_2$ и $Ni(NCS)_2$ в расплавах $LiNO_3-KNO_3$ и $KSCN$.

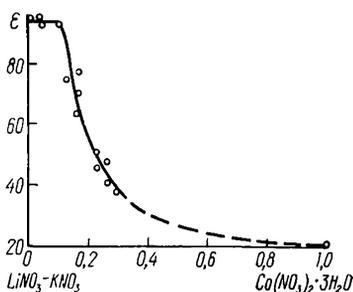
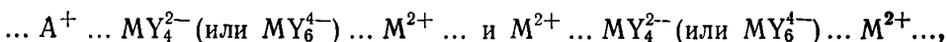


Рис. 2. Коэффициенты экстинкции комплексов $Co(II)$ в расплаве $LiNO_3-KNO_3$ в функции мольной доли $Co(NO_3)_2$.

ионов в этой области и справедливость для нее закона Нернста [8], постоянство величины магнитной восприимчивости комплексного иона [3] и др.

Более концентрированные по иону металла-комплексобразователя области систем расплавленных солей ($0,1 \leq X_{MU_2} \leq 0,33$ для комплексов MU_4^{2-} или $0,1 \leq X_{MU_2} \leq 0,2$ для комплексов MU_6^{4-} и т. п.) из-за недостаточного и вследствие этого асимметричного внешнесферного катионного окружения собственно комплексных анионов допускают образование искаженных и диссоциированных форм комплексов (см. табл. 1, 2 и рис. 1, 2). Концентрированные по иону металла-комплексобразователя области $0,33$ (или $0,2$) $\leq X_{MU_2} \leq 1$ для систем нитратных и тиоцианатных расплавов не могли быть исследованы из-за разрушения индивидуальных нитратных и тиоцианатных солей $3d$ -металлов до их плавления. Однако мы не видим причин, по которым выявленная на основании исследования в этой области расплавов хлоридов аналогичных металлов, кластерная модель их строения, типа



не реализовывалась бы и в этих случаях.

Обсуждаемая комплексно-кластерная модель строения систем расплавленных солей с комплексобразованием является равновесной и акцентирующей внимание на доминирующих структурных формах расплава. В неравновесных условиях из-за наличия и других, более простых и кинетически более подвижных частиц, а также из-за сдвига равновесия при изменении концентрации какой-либо предпочтительной для неравновесного процесса частицы наблюдается большее их многообразие. Как правило, в электрохимических исследованиях большую роль играют более подвижные простые заряженные частицы, тогда как при экстракции ионов металлов из расплавленных солей органическими экстрагентами [9, 10] фазу расплава покидают интегральные «разноцентровые» кластеры типа $A_2[Co(NO_3)_4]$, $A_2[Ni(NO_3)_4]$ и др., то есть комплексные анионы MU_4^{2-} вместе с внешнесферными катионами A^+ .

1. Волков С. В. Физико-химические основы применения координационной химии солевых расплавов. — Ионные расплавы, 1975, вып. 3, с. 65—82.
2. Волков С. В. О понятии координационное соединение и модели строения расплав-

- ленных солевых систем с комплексообразованием.— Chem. Zvesti, 1976, 30, № 6, с. 819—831.
3. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов. — Киев : Наук. думка, 1977.—332 с.
 4. Волков С. В., Буряк Н. И. Методика исследования высокотемпературных электронных спектров поглощения расплавленных солей.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 2, с. 275—278.
 5. Волков С. В., Буряк Н. И., Бабушкина О. Б. Электронные спектры поглощения и координация кобальта (II) в хлоридных системах: кристалле, растворах и расплавах. — Там же, 1977, 14, № 4, с. 556—561.
 6. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей.— Киев : Наук. думка, 1977.—224 с.
 7. Волков С. В., Буряк Н. И. Электронные спектры поглощения и характеристики химической связи шестикоординированных комплексов кобальта (II) в расплавленных нитратных и водной средах.— Журн. неорган. химии, 1972, 17, № 1, с. 177—183.
 8. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных солях.— М. : Наука, 1973.—247 с.
 9. Волков С. В., Бабушкина О. Б., Буряк Н. И. Спектроскопическое исследование экстракции кобальта (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом.— Координац. химия, 1980, 6, № 1, с. 101—105.
 10. Волков С. В., Бабушкина О. Б., Буряк Н. И. Исследование экстракции никеля (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом методом электронной спектроскопии поглощения.— Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 8, с. 2228—2232.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 04.02.83

УДК 546.882+546.185

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Nb(V) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДАМИ рН-МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ПМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. А. Костромина, Т. Ф. Черниченко, Н. И. Михайличенко

Сведения о равновесиях комплексообразования Nb (V) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) в растворе отсутствуют. Для получения количественных данных о равновесиях наиболее пригоден рН-потенциометрический метод, однако его применение осложняется гидролизом и полимеризацией ниобия в кислых растворах, что не позволяет установить исходную точку для титрования. Поскольку имеется методика выделения метаниобата калия $\text{KNbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], мы предложили использовать в качестве одного из исходных компонентов в рН-потенциометрическом титровании это соединение и проводить обратное титрование от щелочной к кислой области. При исследовании комплексообразования ниобия с ОЭДФ в качестве второго компонента можно использовать калиевую соль ОЭДФ — $\text{K}_5\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая была выделена нами ранее высаливанием ацетоном из растворов с мольным соотношением $\text{H}_5\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3 : \text{KOH} = 1 : 5$ [2]. Исследование рН-титрования этой соли имеет самостоятельное значение, поскольку литературные данные об основности ОЭДФ противоречивы: в работе [3] определены константы диссоциации всех пяти групп, в [4] предполагается, что спиртовая ОН-группа не титруется щелочью. Замещение всех пяти водородов ОЭДФ в выделенной нами соли доказано элементным анализом и данными ИК-спектров [5].

В настоящей работе осуществлен термогравиметрический анализ $\text{K}_5\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для подтверждения гидратного состава, а также исследована система Nb (V) — ОЭДФ методом рН-потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии.

Дериватограмма оксиэтилидендифосфоната калия характеризуется небольшим эндозффектом при 240° с потерей в весе 3,78 % (рис. 1), что соответствует содержанию 1 моля воды и согласуется с данными элементного анализа.