

УДК 537.531.8:549.6

ХИМИЯ

Л. Л. МАКАРОВ, Ю. П. КОСТИКОВ, Г. П. КОСТИКОВА

**О ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ**

(Представлено академиком Б. П. Никольским 26 I 1970)

Ранее (^{1, 2}) было показано, что химические сдвиги рентгеновских K_{α} -линий несут информацию относительно изменений в ближайшем окружении изучаемого атома и не очень чувствительны к изменениям, происходящим за пределами первой координационной сферы. Поэтому можно использовать такие сдвиги в целях идентификации структурных форм соединений, реализующихся в различных условиях эксперимента, в частности, при реакциях комплексообразования в жидкой и газовой фазах. Заключение о структуре образующихся форм предполагается сделать на основании близости измеренных величин химического сдвига δ для искомой формы и соединения сравнения, структура которого должна быть известной.

В настоящей работе предпринята попытка установить структуру комплексов, образующихся в солянокислых растворах Sn — IV. Целесообразность постановки такого исследования связана с весьма противоречивыми сведениями по этому вопросу, имеющимися в литературе (³⁻⁵). Поэтому представлялось интересным внести некоторую ясность на основании значений химических сдвигов в рентгеновских эмиссионных спектрах олова, полученных методом Сумбаева (⁶). Выбор объектов измерения продиктован следующими соображениями. Как предполагается в (³), оловянные кислоты (α и β) образуются в результате полимеризации аква-комплексов вида $[\text{Sn}(\text{OH}_2)_n]^{4+}$. Нами была выбрана для измерения β -оловянная кислота. Ожидалось, что в случае, если Sn — IV в растворах 1 N HCl действительно образует аква- или гидроксокомплексы, то внутренние уровни (K и L) атома Sn в этих условиях должны быть близки к таковым для Sn в β -оловянной кислоте. На опыте это должно было привести к отсутствию химического сдвига Sn — IV (1 N HCl) — β -кислота или его малой величине. Аналогичными соображениями мы руководствовались и при выборе $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ для сопоставления его с раствором SnCl₄ в 10 N HCl. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ хорошо известна (⁷).

В работе использованы реактивы марки ч.д.а. Состав β -оловянной кислоты определялся весовым методом по потере веса при прокаливании ($T = 500^\circ\text{C}$). Концентрация растворов составляла 3 M по SnCl₄. Для удобства сопоставления с результатами ранних определений (²) все измерения сдвигов проводились по отношению к β -Sn. В табл. 1 представлены

Таблица 1
Химические сдвиги K_{α} -линии олова в различных соединениях относительно β -Sn (10^{-3} эв)

| Соединение | $\delta = h(\nu_{\text{соед}} - \nu_{\beta\text{-Sn}})$ |
|---|---|
| SnCl ₄ (жидкость) | 81 ± 6 (²) |
| SnCl ₄ — 1 N HCl (раствор) | 190 ± 3 (²) |
| 2SnO ₂ · 3H ₂ O | 192 ± 4 |
| SnCl ₄ — 10 N HCl (раствор) | 139 ± 4 |
| (NH ₄) ₂ SnCl ₆ | 137 ± 4 |

средневзвешенные значения сдвигов $\delta = h(\nu_{\text{свсд}} - \nu_{\beta\text{-Sn}})$ в 10^{-3} эв; ошибки среднеквадратичные.

Как видно из данных табл. 1, сдвиги K_{α_1} -линии Sn в растворе Sn — IV в 1 N HCl и в β -оловянной кислоте практически одинаковы (190 и 192 мэв) и в соответствии с ожидаемым $\delta_{\text{Sn-IV}(1\text{N HCl})-\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = -(2 \pm 7)$ мэв; т. е. сдвиг между этими формами в пределах погрешности измерений отсутствует. Это позволяет заключить, что в растворах Sn — IV в 1 N HCl реализуется окружение атома олова, близкое к тому, что имеет место в β -оловянной кислоте. К сожалению, не представляется возможным и сейчас сделать выбор между аква- и гидроксокомплексами, однако можно утверждать, что образуются комплексы, в которых непосредственными соседями атома Sn являются атомы кислорода и число их $n \geq 6$. Такая же близость результатов наблюдается и при сравнении Sn—IV в 10 N HCl с $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. Сдвиг между ними (2 ± 6) мэв оказывается близким к нулю. В этом случае уже можно сделать четкое заключение о том, что Sn — IV в водных растворах 10 N HCl образует комплексы вида $[\text{SnCl}_5]^{2-}$.

Целесообразно обратить внимание и на тот факт, что сдвиг K_{α_1} -линии Sn в $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ (137 мэв) оказался существенно выше аналогичного сдвига для SnCl_4 . Это, по-видимому, в основном объясняется возрастанием в случае $[\text{SnCl}_5]^{2-}$ координационного числа олова до шести за счет образования дополнительно к четырем sp^3 -гибридным связям двух донорно-акцепторных с заселением свободных $5d$ -орбиталей атома олова. На возможность реализации $sp^2d^2 \neq$ конфигурации атома Sn указывалось ранее в работах (8, 9). Справедливость этого предположения может быть оценена в рамках представлений, развиваемых в работах Сумбаева (10, 11). Было показано, что химический сдвиг K_{α_1} -линии тяжелого элемента ($Z \geq 34$), вызванный изменением состава его соединения при условии, что все связи, образованные данным атомом с его партнерами, физически эквивалентны, может быть выражен простым соотношением:

$$\delta_{\text{AB}} = h(\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}) = (1 - i_{\text{B}}) \sum_l m_l^{\text{B}} C_l - (1 - i_{\text{A}}) \sum_l m_l^{\text{A}} C_l,$$

где m_l^{A} и m_l^{B} — числа электронов с орбитальным квантовым числом l , находящиеся на остовах атома в соединении А и В; i — степень ионности связи по («старой» системе Полинга (12)); C_l — предельные значения сдвига при полном удалении l -электрона из атома.

В этом приближении сдвиг, ожидаемый между $[\text{SnCl}_5]^{2-}$ и SnCl_4 :

$$\delta = i_{[\text{SnCl}_5]^{2-}}(4C_{sp} + 2|C_d|) - i_{\text{SnCl}_4} \cdot 4C_{sp}.$$

Если принять во внимание, что для существенно ковалентных соединений ($i < 0,5$) наблюдается антибатная зависимость между степенью ионности и длиной связи r (правило Шомакера — Стивенсона (12)) и положить, что на малом промежутке значений r она близка к линейной вида $r = -ai$, тогда с учетом данных о межатомных расстояниях в $[\text{SnCl}_5]^{2-}$ и SnCl_4 (8) и значений $i_{\text{SnCl}_4} = 0,3$ получим $i_{[\text{SnCl}_5]^{2-}} = 0,28$.

Теперь, используя известные (10, 11) значения постоянных $C_{sp} = +(80 \pm 12)$ мэв и $C_d = -(120 \pm 4)$ мэв, можно рассчитать величину ожидаемого сдвига

$$\delta_{[\text{SnCl}_5]^{2-}-\text{SnCl}_4}^{\text{OH}} = (63 \pm 6) \text{ мэв.}$$

Это хорошо согласуется с его экспериментальным значением

$$\delta_{[\text{SnCl}_5]^{2-}-\text{SnCl}_4}^{\text{HCl}} = (56 \pm 7) \text{ мэв,}$$

тогда как аналогичная оценка сдвига для комплекса $[\text{SnCl}_5]^-$ дает $\delta^{\text{OH}} = +(29 \pm 6)$ мэв.

Таким образом, химический сдвиг в рентгеновских эмиссионных спектрах тяжелых элементов может быть использован в качестве весьма чувствительного показателя для установления структуры комплексных соединений. Данные, полученные для Sn — IV в солянокислых растворах, показывают, что состояние Sn — IV сильно зависит от концентрации кислоты: в 1 N HCl оно находится в форме аква- или гидроксокомплексов вида $[\text{Sn}(\text{OH}_2)_n(\text{OH})_m]^{4-m}$ ($n + m \geq 6$); в 10 N HCl в виде аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. В последнем комплексе, по-видимому, реализуется валентная структура олова $5s5p^35d^2$.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. О. И. Сумбаеву и проф. А. Н. Муруну за участие в обсуждении работы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
29 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов, Рентгеноспектральный анализ определения заряда атомов в молекулах, «Наука», 1966. ² Л. Л. Макаров, Ю. П. Костиков и др., ДАН, 185, 642 (1969). ³ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., 1966. ⁴ L. A. Woodward, L. E. Andersen, J. Chem. Soc., 1957, 1284. ⁵ D. A. Everest, J. H. Harrison, J. Chem. Soc., 1957, 1439. ⁶ О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович и др., ЖЭТФ, 53, 9 (1967). ⁷ Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958. ⁸ Я. К. Сыркин, Усп. хим., 28, 903 (1959). ⁹ J. R. Beattie, Quart. Rev., 17, 382 (1963). ¹⁰ О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович и др., ЖЭТФ, 53, 1545 (1967). ¹¹ Е. В. Петрович, О. И. Сумбаев и др., ЖЭТФ, 53, 796 (1967). ¹² С. С. Бацаилов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, 1962.