

УДК 544.34

# ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ТРОЙНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

© 2019 г. М. Ю. Скрипкин\*, Л. В. Черных, О. Н. Пестова, В. Э. Баранаскайте,  
К. А. Бурков, И. В. Замятин, Л. В. Степакова, И. М. Гусев, А. О. Горбунов,  
Н. А. Богачев, Г. Л. Старова

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: m.skripkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2019 г.

После доработки 7 марта 2019 г.

Принято к печати 12 марта 2019 г.

Проанализировано влияние ионных взаимодействий в тройных водных и водно-органических растворах галогенидов металлов на строение равновесной с раствором твердой фазы. Приведена оригинальная классификация двойных и комплексных солей, отражающая особенности их структуры, и определены условия формирования различных типов этих соединений. Выявлены факторы, определяющие сохранение окружения иона металла при переходе раствор–твердая фаза.

**Ключевые слова:** водные и водно-органические растворы, галогениды металлов, двойные соли, комплексные соли, кристаллосольваты

**DOI:** 10.1134/S0044460X19060051

Проблема генетической связи химических форм в растворе и кристаллизующихся из него соединениях – одна из наиболее актуальных в неорганической химии растворов и гетерогенных водно-солевых систем. Несмотря на то, что отдельные аспекты данного вопроса, такие как сохранение или трансформация координационного полиэдра иона металла в процессе перехода раствор→твердая фаза, тождественность отдельных ионных группировок в растворе и твердой фазе, динамика растворения и кристаллизации на молекулярном уровне, изучаются достаточно давно, до сих пор отсутствуют четкие представления о том, какие из протекающих в многокомпонентных растворах процессов и в какой степени определяют состав, строение и условия кристаллизации соединений. Это особенно касается систем с конкурирующим ацидокомплексобразованием и конкурирующей сольватацией. Раскрытие основных закономерностей генезиса химических форм в растворе, а также их трансформации в процессе образования твердой фазы позволяет перейти от эмпирического поиска путей получения различных типов соединений

(двойных, комплексных солей, индивидуальных и смешанных кристаллосольватов) из растворов к их направленному, теоретически обоснованному синтезу – ключевому фактору дальнейшего развития столь перспективного направления современного материаловедения, как жидкофазный синтез неорганических материалов. Данная статья посвящена одному из основных аспектов указанной проблемы, а именно, влиянию конкуренции сольватации, ацидокомплексобразования и ионной ассоциации в растворах на формирование твердой фазы.

К настоящему времени существует ограниченное число работ, анализирующих связь форм существования химических соединений в растворе и в равновесной с ним твердой фазе. В работах шведских исследователей [1] основное внимание уделяется сопоставлению структурных параметров сольватоксеплексов в растворе и в твердой фазе. При этом, как правило, рассматриваются разбавленные растворы, что связано с определенными ограничениями ключевого используемого метода – EXAFS-спектроскопии, а изменение состава и

строения координационной сферы катиона с увеличением концентрации рассматривается крайне редко. Наблюдаемые различия между строением сольваток комплексов в растворе и твердой фазе увязываются обычно со стерическими факторами, особенностями кристаллической решетки и т. д.

В насыщенных растворах карбоксилатов металлов наблюдается образование агрегатов, строение которых подобно строению твердой фазы [2]. Однако при этом остается открытым вопрос о том, какие именно процессы, протекающие в жидкой фазе, определяют образование таких агрегатов.

В работе [3] подробно рассматривается переход от разбавленного раствора (ионы в исходной сетке воды) к ионным или ионно-водным кластерам, а далее – к водно-электролитному расплаву. Предложены типы наиболее вероятных ионных группировок в концентрированных растворах и показано соответствие изломов на концентрационных зависимостях различных свойств (в первую очередь, диэлектрической проницаемости раствора) точкам смены типа твердой фазы (эвтоническим точкам). Однако вопрос о соответствии строения ионных кластеров в растворе и строения твердой фазы остается во многом открытым.

Одна из наиболее последовательных концепций, описывающих критерии формирования твердой фазы в многокомпонентных водно-солевых растворах, была развита Х. Баларевым и Р. Духлевым [4]. В основе их подхода лежат представления об устойчивости образующихся кристаллических структур, в то время как процессы в растворе практически не рассматриваются. Образование сложных соединений (двойных и комплексных солей) в тройных водно-солевых системах происходит, по их мнению, в тех случаях, когда деформация координационных полиэдров ионов металлов, происходящая при переходе от раствора, в котором окружение катиона имеет высокую симметрию, к твердой фазе не сопровождается существенным повышением свободной энергии системы. Анализ возможных электронных конфигураций ионов показывает, что такое условие выполняется для сферически симметричного распределения электронной плотности частицы:  $s^0$ ,  $p^0$ ,  $d^{10}$ ,  $d^5$  (высокоспиновая конфигурация). Фактор, способствующий образованию двойных или комплексных солей, – наличие у центрального иона

именно такой электронной конфигурации (а в случае систем  $\text{MX}_2\text{--M}'\text{X}_2\text{--H}_2\text{O}$  – наличие указанной конфигурации у обоих ионов).

Х. Баларев и Р. Духлев предложили также подход [5], позволяющий предсказывать состав окружения ионов металла в соединениях. С их точки зрения наиболее вероятный состав координационной сферы отвечает условию максимума суммы произведений параметров жесткости катионов и лигандов. Данный подход позволил предсказать окружение ионов металлов в некоторых неизвестных ранее соединениях [6].

Вместе с тем, неполный учет влияния процессов в растворе приводит к ряду исключений из выведенной закономерности. Например, в работе [7] обосновывается отсутствие ветви кристаллизации комплексных солей в системе  $\text{KBr--CuBr}_2\text{--H}_2\text{O}$ , тогда как нами было обнаружено присутствие соответствующей ветви кристаллизации на изотерме растворимости данной системы при 25 и 50°C [8], а сама соль  $\text{KCuBr}_3$  выделена и охарактеризована методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии [9]. Предсказание состава координационной сферы иона металла достаточно успешно работает в случае дискретных ионов, но при образовании полимерных структур (в случае галогенидов цинка, кадмия, меди и т. д.) оно выполняется плохо.

В отличие от данного подхода на кафедре общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета на протяжении многих лет успешно ведутся работы по выявлению связи между процессами в растворе, присутствующими в нем химическими формами, с одной стороны, и типом кристаллизующихся соединений, их строением, – с другой. Именно подход, основанный на учете взаимодействий в растворах, представляется наиболее плодотворным и обладающим наибольшей предсказуемостью.

**Роль конкуренции сольватации и ионной ассоциации.** Необходимым условием кристаллизации двойных и комплексных солей является образование в растворе термодинамически устойчивых и кинетически инертных частиц – первичных строительных блоков твердой фазы. Ими могут быть инертные акваацидо-комплексы металлов (в случае галогенидов переходных металлов), а также контактные или сольватно-разделенные ионные пары (в случае солей непереходных элементов). Поскольку

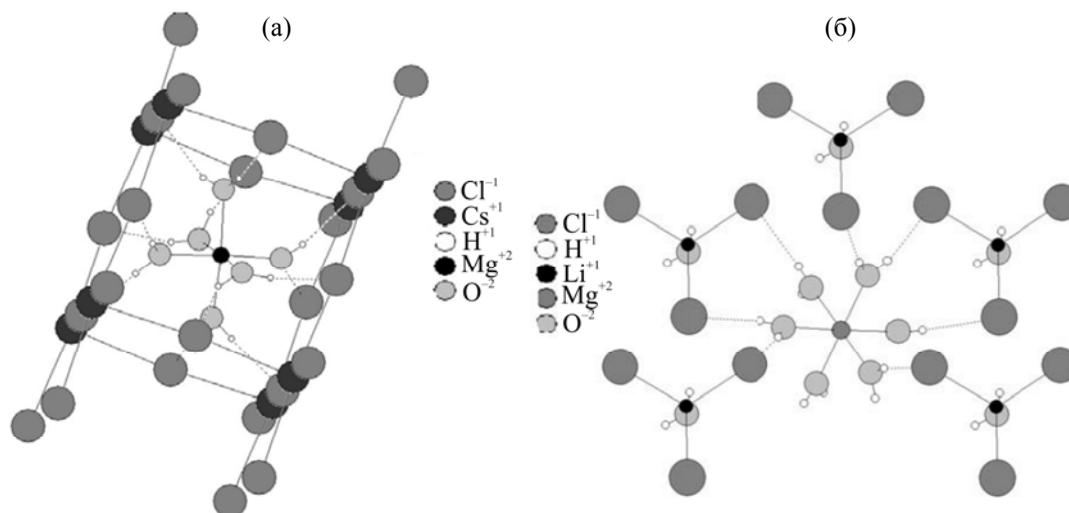
**Таблица 1.** Энергии взаимодействия ион–вода ( $E_1$ ), аквакатион–молекула воды или анион во второй координационной сфере [ $E_2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $E_2(\text{Cl})$ ] и времена пребывания молекул воды и хлорид-ионов ( $\tau$ ) в первой координационной сфере катиона [10–13]

$M^{2+}$	$E_1$ , кДж/моль	$E_2(\text{H}_2\text{O})$ , кДж/моль	$E_2(\text{Cl})$ , кДж/моль	$\tau(\text{H}_2\text{O})$ , с	$\tau(\text{Cl}^-)$ , с	Существование двойных солей
$\text{Be}^{2+}$	402.7	122		$> 3 \times 10^{-4}$		–
$\text{Mg}^{2+}$	266.3	78	83.8	$2 \times 10^{-6}$		+
$\text{Ca}^{2+}$	163.7	67		$3 \times 10^{-10}$	$4 \times 10^{-9}$	+
$\text{Sr}^{2+}$	83.0			$6 \times 10^{-11}$	$< 10^{-10}$	–
$\text{Ba}^{2+}$	71.8			$4 \times 10^{-11}$	$< 10^{-10}$	–
$\text{Li}^+$	97.4	42.4		$5 \times 10^{-10}$	$5 \times 10^{-9}$	+

непосредственное экспериментальное определение энергии взаимодействия катион металла–молекула воды, молекула воды в первой координационной сфере–молекула воды или анион во второй сфере неосуществимо, для выявления условий формирования двойных солей были привлечены данные компьютерного моделирования – квантово-химических расчетов, молекулярной динамики (табл. 1). Из приведенных данных видно, что причина отсутствия двойных солей в системах, содержащих галогениды бериллия (за исключением фторида), – высокая прочность второй сольватной сферы; в случае галогенидов магния близкие значения энергий взаимодействия гексааквакатиона металла с молекулами воды и хлорид-ионами определяют возможность внешне-сферной координации последнего с сохранением неизменной частицы  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; в растворах галогенидов кальция и лития вполне возможно частичное (или полное) замещение молекул воды в

первой гидратной сфере вследствие существенно меньшего значения энергии взаимодействия ион металла–вода. Ионы стронция и бария не образуют достаточно прочной первой гидратной сферы, чтобы протекало образование двойных солей по типу внешне-сферной координации катиона к акваиону металла, вместе с тем контактные ионные пары  $\text{M}^{2+} \cdot \text{Cl}^-$  в данном случае слишком лабильны, чтобы служить центром образования двойных солей.

Анализ свойств жидкой и твердой фазы в системах  $\text{MgX}_2\text{--MX--H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) позволил сделать вывод о том, что несмотря на формальное сходство кристаллизующихся двойных солей (в большинстве систем происходит кристаллизация карналлитов  $\text{MX} \cdot \text{MgX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  со схожей структурой, рис. 1) процессы, обуславливающие образование этих соединений, различны. Наиболее отчетливо это различие проявляется на темпе-



**Рис. 1.** Окружение иона магния в структуре карналлита [16] (а) и двойной соли  $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [17] (б).

Таблица 2. Свойства двойных солей

М	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль [14, 15]			$d(\text{M}-\text{Cl})$ , Å [16]	$r(\text{M}^+) + r(\text{Cl}^-)$ , Å
	0°C	25°C	50°C		
Li	-0.20 ± 0.12	-1.57 ± 0.10	-1.98 ± 0.11		
K	-7.03 ± 0.10	-6.69 ± 0.08	-5.99 ± 0.12	3.24	3.14
NH <sub>4</sub>	-10.61 ± 0.10	-10.44 ± 0.05	-10.27 ± 0.08	3.34	3.24
Rb	-12.11 ± 0.14	-14.35 ± 0.06	-18.00 ± 0.11	3.30	3.30
Cs	-7.30 ± 0.17	-9.72 ± 0.12	-13.85 ± 0.15	3.40	3.48

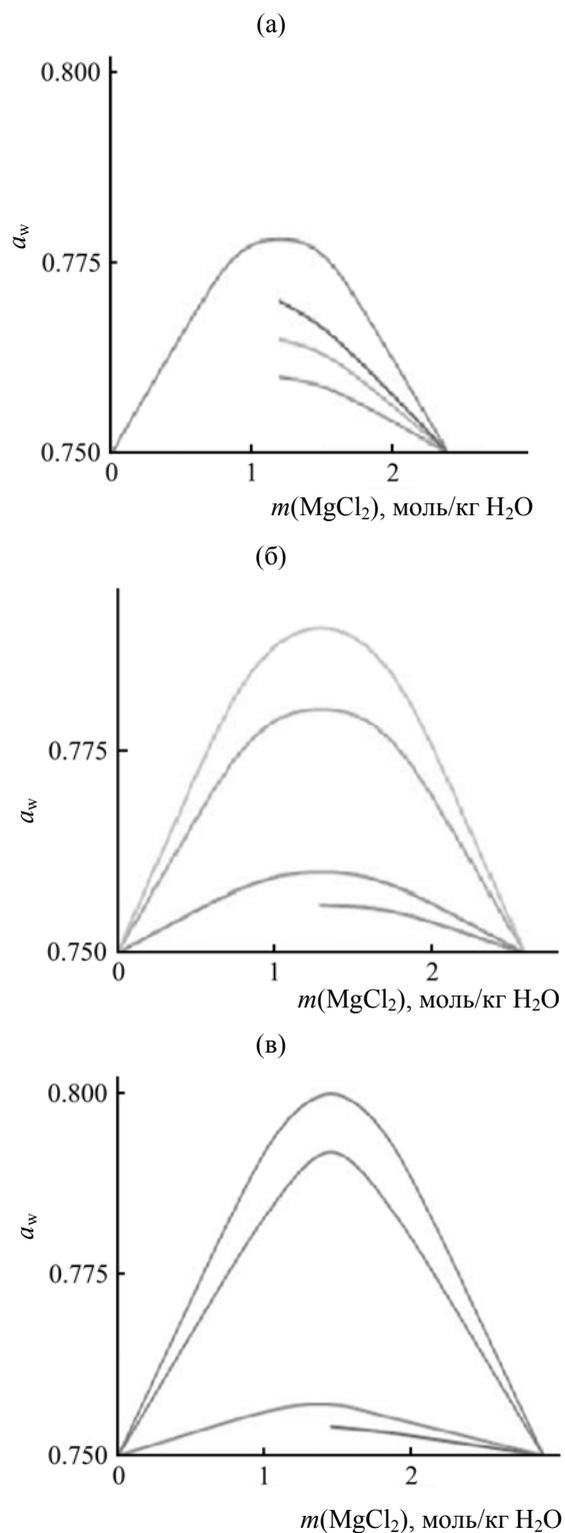
ратурной зависимости отклонений активности воды от правила Здановского (т. е. изменении активности тройного раствора при смешении изотонических бинарных растворов, рис. 2), а также на характеристиках твердой фазы – температурной зависимости свободной энергии образования двойных солей из исходных средних солей (табл. 2) и кристаллографических характеристиках двойных солей.

В системах с галогенидами калия и аммония наблюдаются небольшие отклонения изоактиват воды от прямолинейности, уменьшающиеся с возрастанием температуры. Данный факт, а также небольшие отклонения вязкости тройного раствора от аддитивной величины указывают на отсутствие в тройном растворе принципиально новых по сравнению с бинарными растворами взаимодействий. Таким образом, можно предположить, что основной процесс, определяющий формирование твердой фазы в таком растворе, как и в бинарном растворе хлорида магния, – это внешнесферная ассоциация галогенид-ионов к гексааквациону металла, несколько усиливающаяся при добавлении второго компонента. С возрастанием температуры внешнесферная ассоциация, протекающая через образование водородных связей  $\text{Mg}^{2+}-\text{OH}_2-\text{X}^-$ , ослабевает, что и приводит как к уменьшению отклонений от правила Здановского, так и к уменьшению значений  $\Delta G^\circ$  образования двойной соли из исходных средних солей. Расстояние М–Х в двойной соли для этих соединений значительно превышает сумму ионных радиусов.

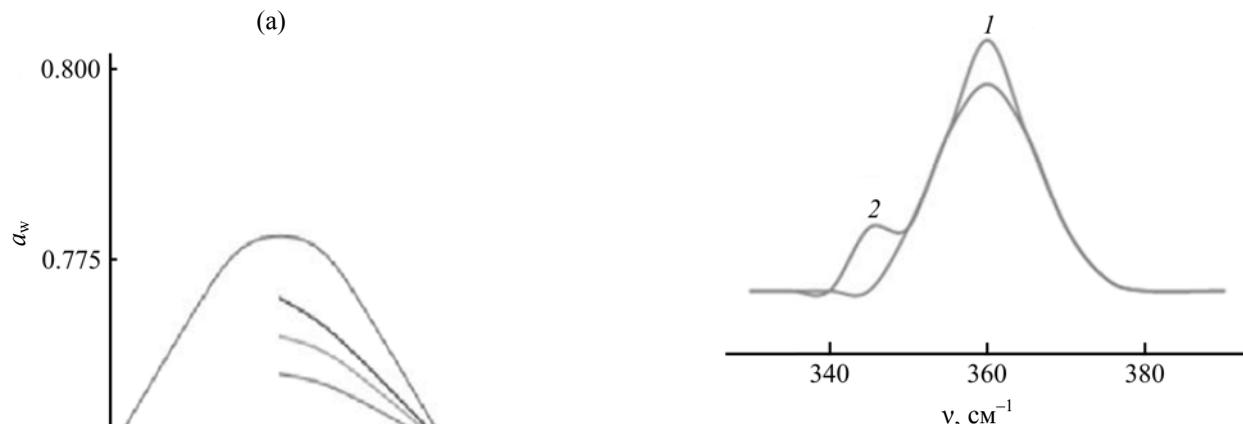
Иная ситуация наблюдается в тройных системах с галогенидами рубидия и цезия. Эти растворы характеризуются большими отклонениями активности воды от правила Здановского, увеличивающимися с возрастанием температуры, большой областью отрицательных отклонений вязкости

тройного раствора от аддитивной величины. Свободная энергия образования двойных солей из исходных средних солей с увеличением температуры возрастает по абсолютному значению, расстояния М–Х в тройной соли не превышает суммы кристаллографических радиусов ионов. Указанные факты позволяют предположить, что образование двойных солей в данных системах определяется во многом процессами образования контактных ассоциатов  $\text{M}^+\text{X}^-$  (константы ассоциации  $K^\circ_{\text{асс}}$  составляют при 25°C 0.62 для хлорида цезия, 0.43 для хлорида рубидия, 1.17 для бромида цезия [18]), усиливающимися как при добавлении избыточного количества галогенид-ионов, так и с увеличением температуры. Образующиеся ассоциаты вытесняют молекулы воды из второй гидратной сферы иона магния, и образование двойных солей в этих системах происходит как результат внешнесферной ассоциации ионных пар  $\text{M}^+\text{X}^-$  гексааквационом магния. Отличие в состоянии аквакатионов магния в рассматриваемых тройных растворах отчетливо иллюстрирует появление низкочастотной компоненты у полосы колебания  $A_{1g}$  в спектре КРС аквакатиона магния (рис. 3). Следует также отметить, что под влиянием аквакатиона магния происходит сильное изменение окружения иона цезия по сравнению с индивидуальным хлоридом цезия, координационное число катиона уменьшается с 8 до 6.

Принципиально иная ситуация наблюдается в тройных системах  $\text{MgX}_2-\text{LiX}-\text{H}_2\text{O}$ . В этих системах строго выполняется правило Здановского, наблюдаются большие положительные отклонения вязкости раствора от аддитивности, что свидетельствует об отсутствии в тройной системе процессов, приводящих к высвобождению воды. Образование двойных солей наблюдается только в области высоких концентраций хлорида лития,



**Рис. 2.** Активность воды в системах  $MgCl_2$ – $MCl$ – $H_2O$  вдоль линии смешения изотонических бинарных растворов ( $a_w = 0.75$ ) при 0 (а), 25 (б) и 50°C. На всех рисунках снизу-вверх  $M = K, NH_4, Rb, Cs$ .



**Рис. 3.** Фрагмент спектров КРС 2 М. раствора  $MgCl_2$  (1) и смеси 2 М. раствора  $MgCl_2$  и 5 М.  $CsCl_2$  (2).

когда в тройном растворе в расчете на 1 ион лития приходится менее 2 молекул воды. Происходит образование двойных солей по типу структурно-вынужденного сопряжения [20], при этом в двойной соли, как и в растворе, ион лития реализует координационное число 4, а не 6, как в кристаллогидратах хлорида лития.

При 0°C еще не достигается концентрация хлорида лития в бинарном растворе, необходимая для формирования структуры одноводного хлорида лития (из раствора кристаллизуется дигидрат). При добавлении избыточного количества хлорид-ионов происходит перестройка структуры, что и приводит к очень небольшим отрицательным значениям  $\Delta G^\circ$  образования этой двойной соли.

В системах с галогенидами кальция наблюдается только два типа двойных солей. Один из них представляет собой продукт структурно-вынужденного сопряжения кристаллогидратов и кристаллизуется в тройных системах с галогенидами лития (например, двойная соль  $LiCl \cdot CaCl_2 \cdot 5H_2O$ ). Другой тип двойных солей наблюдается в присутствии галогенидов цезия (рис. 4). Как и в случае галогенидов магния происходит «сольватация» ионов металла ассоциатами  $Cs^+X^-$ , при этом значительно меньшая по сравнению с аквакатионом магния энергия связи  $Ca^{2+}-OH_2$  определяет возможность вхождения ионной пары в первую координационную сферу иона кальция. Среднее расстояние  $Cs^+-Cl^-(Ca^{2+})$  в образующейся структуре практически равно сумме ионных радиусов (3.56 и 3.55 Å соответственно).

В тройной системе  $LiCl-CsCl-H_2O$  наблюдается еще один тип двойных солей [20]. Наряду с

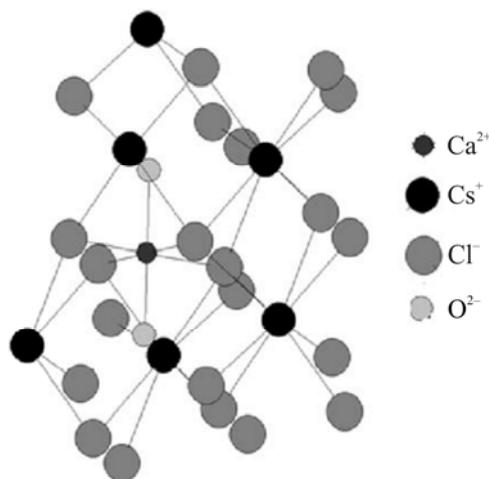


Рис. 4. Фрагмент структуры двойной соли  $2\text{CsCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19].

соединением  $4\text{LiCl}\cdot 3\text{CsCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при образовании которого наблюдается сольватация иона лития ассоциатами  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$ , в области меньшей концентрации иона лития происходит формирование соединения  $\text{LiCl}\cdot 3\text{CsCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 5 приведено изменение скорости ядерной магнитной релаксации на ядрах  $^7\text{Li}$  в бинарной системе  $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  и в тройной системе по секущей, лежащей в поле кристаллизации указанной двойной соли. Добавление хлорида цезия практически не оказывает влияния на скорость релаксации, т. е. зависимость скорости релаксации  $^7\text{Li}$  от концентрации  $\text{Cl}^-$ , как важного фактора изменения градиента электрического поля, одинакова для бинарной и тройной систем.

Так как в исследуемой системе наиболее вероятный механизм релаксации для лития – квадрупольный, т. е. определяющим фактором является изменение градиента электрического поля (ГЭП), то следует уточнить, какие именно изменения происходят в растворе, и как они влияют на ГЭП. Логично было бы предположить, что основное влияние должен оказывать анион  $\text{Cl}^-$ , так как в тетраэдре  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  электронная плотность распределяется симметрично и не создает никакого градиента электрического поля. Однако проведенные расчеты [21] показывают, что ГЭП, который создавал бы анион хлора, находясь за пределами первой гидратной сферы лития, в десять раз меньше, чем создаваемый молекулами воды в гидратном комплексе лития.

Согласно модели, описанной в работе [21], гидратированные ионы лития выстраиваются в

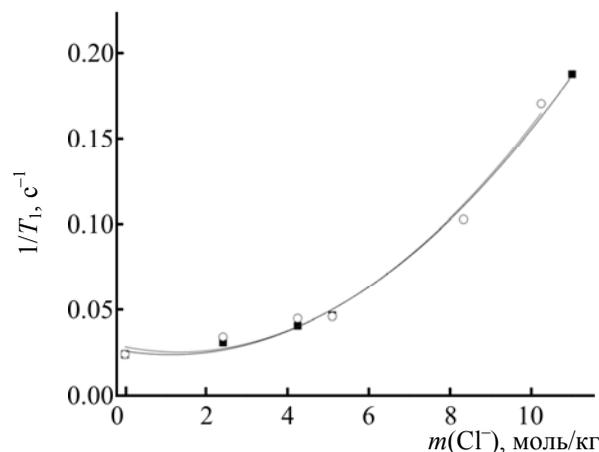


Рис. 5. Изменение скорости ядерной магнитной релаксации на ядрах  $^7\text{Li}$  в бинарной системе  $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  (○) и тройной системе  $\text{LiCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$  (■).

цепь, которая стабилизируется ионами хлора, встраивающимися между звеньями цепи. Таким образом, процесс диффузии представляется как «скачкообразные» движения молекул воды, обмен между звеньями. Тогда передача одной молекулы воды дальше по цепи, т. е. удаление одной молекулы воды из тетраэдра лития, должен приводить к перераспределению оставшихся трех молекул воды вокруг катиона  $\text{Li}^+$  и соответствующему изменению градиента электрического поля. Из полученных данных видно, что для бинарной и тройной системы, по сути, этот механизм не изменяется на протяжении всего концентрационного диапазона. В первом приближении можно сказать, что идентичность механизмов релаксации свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона лития в бинарном и тройном растворах. Известно [22], что наиболее устойчивым типом окружения иона лития в растворе является тетраэдр с 4 молекулами воды в вершинах. Во всем концентрационном диапазоне существуют тетраэдры лития, окруженные молекулами воды, а ассоциация ионов цезия с хлорид-ионами приводит к образованию второй, относительно независимой структуры. Соответственно и двойная соль кристаллизуется в результате сочетания двух относительно независимых структур и состоит из изолированных тетраэдров  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  и слоев ассоциированного хлорида цезия (рис. 6).

Формированию двойных солей по типу внешне- или внутрисферной ассоциации способствует упорядочения структуры раствора, а потому

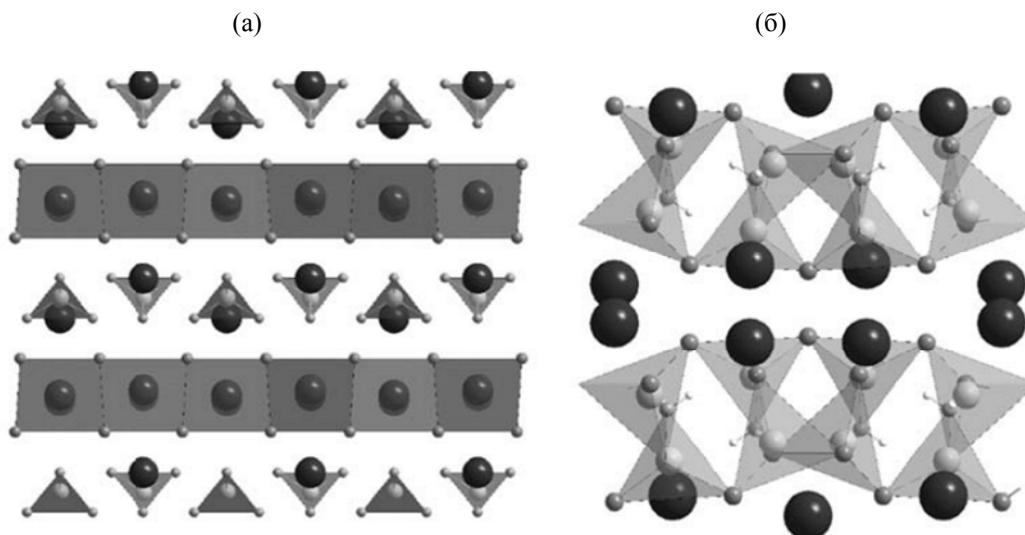


Рис. 6. Структура двойных солей  $\text{LiCl} \cdot 3\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $4\text{LiCl} \cdot 3\text{CsCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б) [23].

наблюдается для крупных малозарядных катионов (калий–цезий). Ион натрия не относится к данному типу, а также не формирует кристаллогидратную структуру в растворе, что и определяет отсутствие двойных солей в системах с галогенидами натрия.

Правомочность сделанных заключений о влиянии внешнесферного катиона на тип кристаллизующейся двойной соли была проверена на ряде систем  $\text{MgX}_2 \cdot \text{NR}_4\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (катионы тетраалкиламмония часто рассматриваются как продолжение ряда щелочных катионов). Как и следовало ожидать, в системе с достаточно сильно ассоциированным галогенидом тетраметиламмония наблюдается образование двойной соли, аналогичной цезиевому карналлиту, а в остальных случаях наблюдается внешнесферная координация к иону магния не ионного ассоциата, а только галогенид-аниона [24].

Если тип двойной соли зависит, на наш взгляд, в первую очередь от процессов, протекающих в концентрированных растворах, то ее структура во многом определяется кристаллохимическим фактором. Карналлиты  $\text{MX} \cdot \text{MgX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  относятся к перовскитоподобным структурам  $\text{ABC}_3$ , устой-

чивость которых определяется фактором толерантности  $t = (r_A + r_C) / \sqrt{2}(r_B + r_C)$ . Перовскитоподобная структура реализуется при значениях фактора толерантности  $0.80 \leq t \leq 1.05$ . Ниже приведены значения факторов толерантности для перовскитов с различными катионами (табл. 3). Как видно из приведенных данных, выход за пределы указанного значения фактора толерантности приводит не только к смене структурного типа, но даже к изменению состава двойной соли.

**Роль конкуренции ацидокомплексобразования и ион-ионной ассоциации.** Аналогичный подход был применен нами и при рассмотрении влияния процессов в растворе на образование комплексных солей в системах, содержащих дигалогениды переходных металлов и галогениды щелочных металлов или аммония. Очевидно, что для образования таких соединений должно произойти замещение молекул воды в первой гидратной сфере катиона галогенид-ионами. Данный процесс будет протекать легче в присутствии в растворе катионов, разрушающих его структуру, в первую очередь, ионов цезия.

Таблица 3. Значения факторов толерантности для перовскитов с различными катионами

$\text{M}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{NMe}_4^+$	$\text{NEt}_4^+$	$\text{NBu}_4^+$
$t$	1.02	1.00	0.99	0.94	0.83	0.72	0.59
	Структура перовскита					– <sup>a</sup>	– <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Образуются двойные соли  $\text{NEt}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $4\text{NBu}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

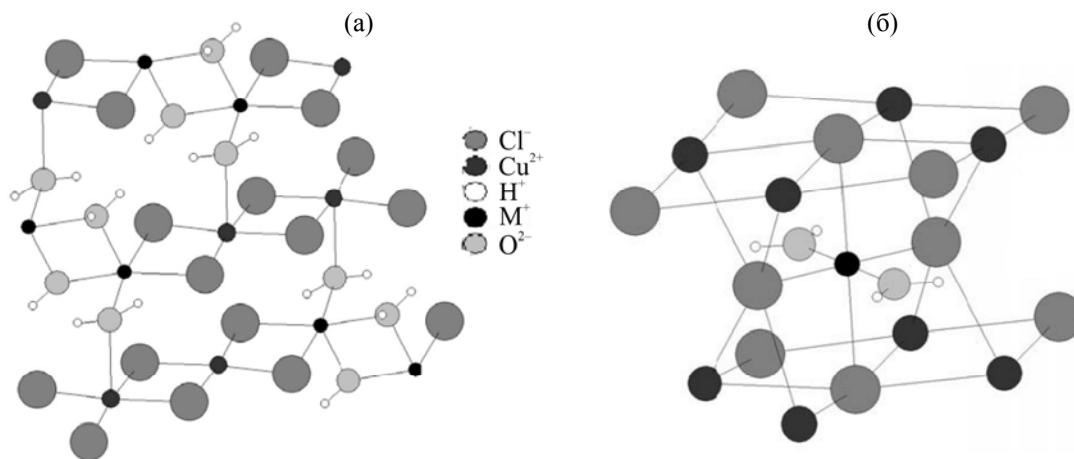


Рис. 7. Структура соединений  $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [27] (а) и  $\text{KCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [28] (б).

Поэтому в системах со слабым комплексообразованием ( $\beta_1^0 < 10^{-1}$ :  $\text{MX}-\text{CoX}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MX}-\text{NiX}_2-\text{H}_2\text{O}$  [25]) кристаллизация комплексных солей при  $25^\circ\text{C}$  происходит только, если один из компонентов – галогенид цезия. Дополнительными факторами, способствующими кристаллизации комплексных солей, могут также служить образование клатратоподобных структур в растворе вокруг катионов алкиламмония, приводящее к уменьшению содержания воды, доступной для гидратации катиона металла, и разрушению второй сольватной сферы катиона. В таких тройных системах нами также обнаружено образование комплексных солей [26] и повышение температуры, усиливающее ацидокомплексообразование.

Константы устойчивости ацидокомплексов меди(II) на порядок выше, например, для комплекса  $\text{CuCl}^+$  константа устойчивости  $\beta_1^0 = 4.4$  [18]. В этом случае в тройных системах можно проследить образование трех типов комплексных солей (1–3). Если в системе присутствуют два сильногидратированных катиона, то по мере концентрирования раствора происходит перекрывание гидратных сфер катионов, наблюдаемое и в структуре твердых солей  $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1, рис. 7). Если энергия гидратации катиона второго электролита невелика, и он не образует устойчивых ассоциатов, то по мере концентрирования раствора происходит замена молекул воды в координационной сфере катиона-комплексообразователя на ацидолиганд. В результате кристаллизуются комплексные соли 2, образующиеся вследствие ацидокомплексообразования галогенид-иона с центральным катионом меди и внешнесферной координации катиона  $\text{M}^+$  –

$[\text{CuX}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]\text{M}_{n-2}$ . К данному типу относятся соли  $\text{KCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCuBr}_3$  (рис. 7). Если катион второго электролита обладает высоким сродством к аниону, и как следствие этого, константа устойчивости ацидокомплексов  $\text{M}^+\text{X}^-$  и константа ассоциации второго электролита  $\text{M}^+-\text{X}^-$  различаются менее чем на порядок, то происходит координация ионной пары  $\text{M}^+-\text{X}^-$ . В результате кристаллизуются комплексные соли 3, образующиеся в результате координации ионных пар  $\text{M}^+\text{X}^-$  ионом-комплексообразователем, –  $[\text{X}_2\text{Cu}(\text{X}^-\text{Cs}^+)]_n$ : сильная ассоциация хлорида цезия в бинарном растворе определяет возможность участия ионных пар  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  наряду с хлорид-ионом в качестве лиганда в процессе комплексообразования, как это происходит при образовании соединений  $\text{CsCuCl}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsCuBr}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ .

Указанные заключения полностью подтверждаются кристаллографическими данными (сравнением расстояний  $\text{M}^+-\text{X}^-$  в комплексной соли и суммы ионных радиусов), а также меньшими значениями валентных силовых постоянных связи  $\text{Cu}-\text{X}$  ([9], табл. 4) для соединений 3 по сравнению с соединениями 2.

При усилении ацидокомплексообразования – при переходе к галогенидам кадмия ( $\beta_1^0 = 37$  для  $\text{CdCl}^+$ , 180 для  $\text{CdBr}^+$ ) и к галогенидам меди(I),  $\beta_2^0(\text{CuCl}_2) = 1.1 \times 10^6$  [18], происходит нивелирование влияния внешнесферного катиона на строение комплексных солей. Комплексные галогениды кадмия относятся к типу 2 или 3, а комплексные галогениды меди(I) – исключительно к типу 2 (табл. 5).

**Таблица 4.** Сравнение усредненных расстояний M–X в комплексных галогенидах меди(II) и сумм ионных радиусов, силовые постоянные связей CuX [9] в комплексных соединениях

Соединение	$d(M-X), \text{Å}$	$r(M^{2+}) + r(X^-), \text{Å}$	$K(CuX), \text{Н/см}$
LiCuCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.97 [27]	2.57	1.01, 0.73 <sup>a</sup>
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.32 [28]	3.19	1.23, 0.58
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.36 [29]	3.35	1.33, 0.65
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.51 [30]	3.63	1.06, 0.78
KCuBr <sub>3</sub>	3.46 [9]	3.34	0.91, 0.65
CsCuCl <sub>3</sub>	3.44 [31]	3.48	1.03, 0.50
Cs <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	3.48 [31]	3.48	1.09
CsCuBr <sub>3</sub>	3.55 [32]	3.63	0.83, 0.60
Cs <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub>	3.63 [32]	3.63	0.88

<sup>a</sup> Наличие нескольких значений силовых постоянных связей обусловлено неравноценностью связей металл–лиганд в экваториальных и аксиальных положениях.

**Таблица 5.** Сравнение усредненных расстояний M–X в комплексных галогенидах меди(I) и сумм ионных радиусов

Соединение	$d(M-X), \text{Å}$	$r(M^+) + r(X^-), \text{Å}$
K <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	3.27 [33]	3.19
NH <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	3.42 [34]	3.35
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	3.55 [35]	3.48
K <sub>2</sub> CuBr <sub>3</sub>	3.40 [35]	3.34
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	3.77 [35]	3.63

Для выявления сохранения или трансформации координационной сферы ионов одно- и двухвалентной меди в процессе кристаллизации были сопоставлены колебательные спектры твердой фазы и насыщенного раствора с коррекцией на спектр растворителя. Можно предположить, что сохранение ближайшего окружения иона меди Cu<sup>n+</sup> должно приводить к сходству колебательных спектров, а именно, к отсутствию сдвига полос соответствующих валентных колебаний Cu–X. Такая картина наблюдается в случае одновалентной меди, что свидетельствует об идентичности ближайшего

окружения ионов меди Cu<sup>+</sup> при переходе из твердой фазы в насыщенный раствор [35]. Для систем, включающих галогениды двухвалентной меди, существенное различие колебательных ИК спектров насыщенных растворов и твердофазных сложных соединений указывает на значительное изменение ближайшего окружения иона меди Cu<sup>2+</sup> при переходе из твердой фазы в раствор. Сдвиг и уширение полос поглощения в ИК спектрах свидетельствует о замене галогенид-лиганда на воду и сосуществовании нескольких форм комплексов в насыщенном растворе.

Для определения усредненного строения первой координационной сферы иона Cu<sup>2+</sup> в жидкой фазе были сняты EXAFS-спектры насыщенных растворов комплексных галогенидов меди(II) [35] (табл. 6). Сопоставление полученных межатомных расстояний медь–галоген в насыщенных растворах с кристаллографическими данными твердофазных комплексных соединений показало, что в насыщенных растворах изученных комплексов доминируют анионные формы комплексов. По-видимому, их образование – необходимое условие кристаллизации данных соединений. В большинстве систем доминируют моноядерные формы: длины связей в ацидокомплексном анионе твердофазного соединения K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (1.97, 2.28 и 2.89 Å для Cu–O<sub>eq</sub>, Cu–Cl<sub>eq</sub> и Cu–Cl<sub>ax</sub> соответственно) практически равны межатомным расстояниям первой координационной сферы в насыщенном растворе: 1.98, 2.29 и 2.90 Å для Cu–O<sub>eq</sub>, Cu–Cl<sub>eq</sub> и Cu–Cl<sub>ax</sub>. Соответственно, усиление конкуренции ионов металла за галогенолиганд приводит к переходу от соединений с дискретными комплексными анионами к полимерным.

Только в системе, включающей галогениды лития, возможно образование полиядерных частиц. Соединение LiCuCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O существует в твердой фазе в виде димерных ацидокомплексов Cu<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, поскольку относится к типу 1 комплексных соединений, кристаллизующихся в системах CuX<sub>n</sub>–MX–H<sub>2</sub>O в результате структурно-вынужденного сопряжения кристаллогидратов. Длины концевых и мостиковых связей Cu–Cl в экваториальной плоскости димера 2.25 и 2.34 Å соответственно, – в среднем 2.29 Å, что совпадает с полученным в насыщенном растворе межатомным расстоянием медь–хлорид (2.30 Å). Таким образом, в насыщенном растворе LiCuCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O комплексные анионы меди, по-видимому, образуют димеры.

**Таблица 6.** Окружение иона меди(2+) в комплексных галогенидах и соответствующих насыщенных

Связь	Раствор		Твердая фаза		Связь	Раствор		Твердая фаза	
	К. ч.	<i>r</i> , Å	К. ч.	<i>r</i> , Å		К. ч.	<i>r</i> , Å	К. ч.	<i>r</i> , Å
LiCuCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O					LiCuBr <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
Cu–O <sub>eq</sub>	1.06 <sup>a</sup> (12)	2.02(8)	0		Cu–O <sub>eq</sub>	1.58(11)	2.02 (7)		
Cu–Cl <sub>eq</sub>	2.94(12)	2.31(10)	4	2.28	Cu–Br <sub>eq</sub>	2.42(14)	2.43(8)		
Cu–O <sub>ax</sub>	2.00 <sup>b</sup> (14)	2.40(20)	2	2.60	Cu–O <sub>ax</sub>	2.00(16)	2.42 (18)		
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O					KCuBr <sub>3</sub>				
Cu–O <sub>eq</sub>	2.88(12)	2.02(8)	2	1.97	Cu–O <sub>eq</sub>	1.44(12)	1.98(6)	0	
Cu–Cl <sub>eq</sub>	1.12(12)	2.32(9)	2	2.28	Cu–Br <sub>eq</sub>	2.56(10)	2.39(6)	4	2.43
Cu–Cl <sub>ax</sub>	2.00(14)	2.92(14)	2	2.89	Cu–Br <sub>ax</sub>	2.00(14)	3.27(12)	2	3.31
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O					(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
Cu–O <sub>eq</sub>	2.71(12)	1.96(6)	2	1.98	Cu–O <sub>eq</sub>	2.64(11)	1.96(8)	2	1.94
Cu–Cl <sub>eq</sub>	1.29(12)	2.26(8)	2	2.30	Cu–Br <sub>eq</sub>	1.36(14)	2.38(7)	2	2.41
Cu–Cl <sub>ax</sub>	2.00(14)	2.93(12)	2	2.87	Cu–Br <sub>ax</sub>	2.00(14)	3.21(11)	2	3.14

<sup>a</sup> Суммарное количество лигандов в экваториальном положении во всех случаях было принято равным четырем и не уточнялось в ходе обработки данных. <sup>b</sup> Возможность присутствия различных лигандов в аксиальных положениях не рассматривалась.

Несмотря на изменение соотношения галогенид- и аквалигандов в составе первой координационной сферы меди(II) в растворе по сравнению с твердофазным соединением, молекулы воды занимают в ближайшем окружении иона Cu<sup>2+</sup> экваториальные положения, как и в твердой фазе. Замещение галогенид-ионов аквалигандами также происходит в экваториальной плоскости. В насыщенных растворах галогенocupратов(II) лития при замещении галогенидов на воду в экваториальной плоскости координация молекул воды в аксиальных положениях сохраняется (Cu–O<sub>ax</sub> 2.59 и 2.60 Å в насыщенном растворе и твердой фазе соответственно).

Суммируя данные колебательной и EXAFS спектроскопии, можно заключить, что сильное ацидокомплексобразование определяет высокое сходство галогенидных комплексов меди(I) в растворе и в твердой фазе. В обеих фазах ближайшее окружение одновалентной меди представляет собой искаженный тетраэдр. Существенный вклад гидратационных процессов в свойства растворов, включающих дигалогениды меди, обуславливает изменение строения координационной сферы иона Cu<sup>2+</sup> при переходе из твердой фазы в раствор. Во всех исследованных

системах кристаллизация сложных соединений начинается при доминировании различных анионных форм.

**Системы с конкурирующим ацидокомплексобразованием.** Системы, включающие галогениды нескольких *d*-элементов, MX<sub>2</sub>–M'X<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, характеризуются конкуренцией ионов металла в растворе за галогенолиганд, то есть протеканием конкурирующего ацидокомплексобразования. Исследование растворов методами электронной спектроскопии поглощения и ЯМР на ядрах <sup>113</sup>Cd [36] полностью подтвердило предположение о том, что стандартные константы устойчивости галогенокомплексов могут быть использованы для оценки направления сдвига конкурирующих равновесий в концентрированных растворах.

Сопоставление литературных данных по константам устойчивости ацидокомплексов [18], собственных и литературных [36–40] данных по строению кристаллизующихся в системах данного типа соединений позволило установить определенные корреляции между указанными характеристиками.

В случае большой (более одного порядка) разницы в константах устойчивости ацидокомп-

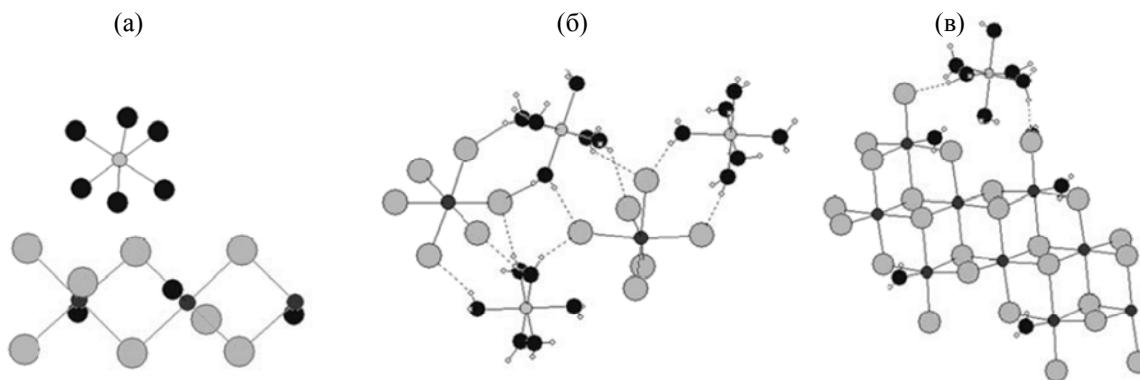


Рис. 8. Структура соединений  $2MX_2 \cdot M'X_2 \cdot 12H_2O$  (а),  $MX_2 \cdot 2M'X_2 \cdot 12H_2O$  (б) и  $MX_2 \cdot 4M'X_2 \cdot 10H_2O$  (в).

лексов кристаллизуются соединения **1**, в которых катион ( $M^{2+}$ ), образующий комплексы с меньшими константами устойчивости, окружен молекулами воды, а второй ион ( $M'^{2+}$ ) содержит в первой координационной сфере галогенид-ионы. Соединения **1** кристаллизуются, например, при  $M = Mn, Co, Ni$  и  $M' = Cd$ . К этому же типу относятся и сложные соединения, в которых один из катионов вообще не образует комплексы с хлорид-ионом, но обладает большим сродством к воде (например, соединение  $MgCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 12H_2O$ ). Если аквакатион всегда является моноядерным, то анион может быть как моно- (например, анион  $CdCl_6^{4-}$  в соединении  $2NiCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 12H_2O$ ), так и полиядерным (полианион  $\{Cd_4Cl_{10}(H_2O)_2\}_n$  в соединении  $CoCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ ). Если рассматривать образование твердофазных сложных соединений как результат комплексообразования, то увеличение констант устойчивости анионных ацидокомплексов должно понизить отношение количества молекул воды к количеству галогенид-ионов  $n(H_2O)/n(X^-)$  в первой координационной сфере иона металла, входящего в состав комплексного аниона. Эта закономерность действительно наблюдается: в соединении  $MgCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 8H_2O$  окружение иона кобальта (входящего в

состав моноядерного аниона) составляют четыре хлорид-иона и две молекулы воды, тогда как в аналогичном соединении с моноядерным анионом, включающим кадмий, —  $2MgCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 12H_2O$ , — окружение иона кадмия состоит из шести хлорид-ионов (рис. 8).

Анализ литературных данных показал, что состав большинства соединений указанного типа (в том числе, кристаллизующихся в системах  $MX_2 - CdX_2 - H_2O$ ,  $M = Mn, Co, Ni$ ) соответствует одной из трех формул:  $2MX_2 \cdot M'X_2 \cdot 12H_2O$ ,  $MX_2 \cdot 2M'X_2 \cdot 12H_2O$  или  $MX_2 \cdot 4M'X_2 \cdot 10H_2O$ . С позиций концепции Баларева и Духлева [6], с повышением жесткости катиона  $M^{2+}$  ( $Ni^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+}$ ) преимущественно должна происходить кристаллизация первого соединения. Однако на практике наблюдается обратная картина (кристаллизация всех трех соединений в системе с хлоридом никеля и только одного —  $MX_2 \cdot 4M'X_2 \cdot 10H_2O$  — в системе с хлоридом марганца), что полностью объясняется возрастанием устойчивости хлорокомплексов в растворе при переходе от никеля к марганцу.

Исходя из сформулированных выше принципов можно ожидать, что при повышении устойчивости хлорокомплексов катиона  $M^{2+}$  будет возрастать

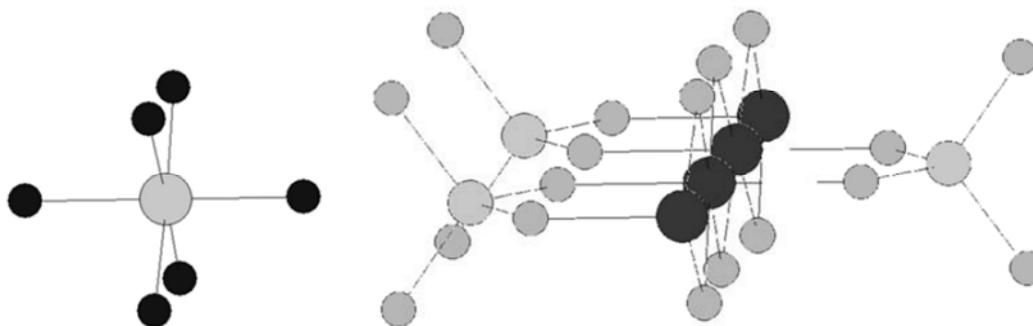


Рис. 9. Структура соединения  $2ZnCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 6H_2O$ .

( $\Delta pK_1^0 < 0$  и  $pK_1^0 < 0$  для обоих металлов) вероятность вхождения хлорид-ионов в первую координационную сферу иона  $M^{2+}$  в твердой фазе, т. е. образующиеся сложные соединения будут представлять собой гетерополиядерные ацидокомплексы **2**. Анализ структур соединений  $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $2ZnCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 6H_2O$  (рис. 9) [36] показал правильность сделанных выводов: оба соединения не содержат дискретных аквакатионов, а являются гетерополиядерными хлорокомплексами: соединение  $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$  содержит фрагменты  $[-Cu-Cl-Cd-]$ , а  $ZnCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 2H_2O - [-Zn-Cl-Cd-]$ .

Образование такого рода структур не должно приводить к эквивалентности окружения обоих атомов  $M$  и  $M'$ . Можно предположить, что в силу меньшей устойчивости комплексов отношение  $n(H_2O)/n(Cl)$  для первой координационной сферы катиона  $M^{2+}$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) будет выше, чем для катиона  $M'^{2+}$  ( $Cd^{2+}$ ). Кроме того, указанное соотношение для катиона  $M'^{2+}$  ( $Cd^{2+}$ ) в сложном соединении должно быть ниже, чем в гидрате бинарного хлорида ( $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$ ), а для катиона  $M^{2+}$  – выше или таким же (в силу склонности к поликонденсации), чем в соответствующих гидратах бинарных хлоридов ( $ZnCl_2 \cdot 4/3H_2O$  и  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ). Данные рентгеноструктурного анализа [36] показали правильность такого предположения: в то время, как ион кадмия во всех случаях окружен шестью хлорид-ионами, ион меди окружен двумя молекулами воды и четырьмя хлорид-ионами (окружение  $Cu^{2+}$  полностью соответствует таковому в дигидрате хлорида меди), а ион цинка – двумя молекулами воды и двумя хлорид-ионами, т. е. отношение  $n(H_2O)/n(Cl)$  для иона  $Zn^{2+}$  в этом соединении выше, чем в гидрате бинарного хлорида цинка  $ZnCl_2 \cdot 4/3H_2O$  [41].

Из приведенного анализа следует, что подход, основанный на учете влияния комплексообразования в растворе на состав и структуру твердой фазы, применим и в случае систем с конкурирующим комплексообразованием. Однако, как уже было замечено ранее, большую роль в образовании сложных соединений могут играть кристаллохимические факторы, не связанные напрямую с процессами в растворе. Это становится явным при рассмотрении некоторых деталей, связанных с образованием сложных соединений.

В системе  $CoCl_2-ZnCl_2-H_2O$  кристаллизуются сразу четыре ряда твердых растворов: на основе сложного соединения  $CoCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ , гидратов

хлорида цинка  $ZnCl_2 \cdot 4/3H_2O$ ,  $ZnCl_2 \cdot 5/3H_2O$  и, возможно,  $ZnCl_2 \cdot 5/2H_2O$  [42]. В первом случае цинк частично замещает кобальт в катионе  $Co(H_2O)_6^{2+}$ , тогда как в других происходит, по-видимому, частичное замещение цинка на кобальт. Такая способность к взаимному замещению связана с тем, что кристаллографические радиусы ионов кобальта и цинка очень близки:  $0.82 \text{ \AA}$  для  $Co^{2+}$  и  $0.83 \text{ \AA}$  – для  $Zn^{2+}$  [43]. Подобного замещения не происходит в других аналогичных системах (см. далее), что говорит о важности фактора близости радиусов. Однако одного «размерного» фактора, по-видимому, недостаточно для того, чтобы происходило образование твердых растворов. Метастабильный безводный хлорид цинка, а также гидраты хлорида кобальта в рассматриваемой тройной системе кристаллизуются в виде индивидуальных соединений [42]. Образование твердых растворов в рассматриваемой системе можно связать с тем, что ступенчатые константы устойчивости всех хлорокомплексов цинка достаточно близки [18], в отличие от подавляющего большинства других катионов, когда наблюдается существенное понижение ступенчатых констант устойчивости хлорокомплексов при повышении ступени комплексообразования. В результате становится возможным своеобразное диспропорционирование промежуточных аквахлорокомплексов, что приводит к образованию в твердой фазе полиэдров с разным окружением цинка (октаэдрическим и тетраэдрическим). Поэтому замещение катиона  $Co(H_2O)_6^{2+}$  на  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  можно представить себе как реализацию подобной структуры с сосуществующими аквакатионом и тетрахлорокомплексом. Уместно также отметить, что авторы работы [42], исходя из факта замещения кобальта на цинк в соединении  $CoCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  в достаточно широком диапазоне концентраций, не без оснований предполагают, что гидрат  $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ , устойчивый при низкой температуре, имеет координационную формулу  $[Zn(H_2O)_6^{2+}][ZnCl_4^{2-}]$ . К сожалению, структура этого кристаллогидрата пока не подтверждена рентгенографически, однако на возможность реализации такого строения косвенно указывает известная структура  $ZnBr_2 \cdot 2H_2O - [Zn(H_2O)_6^{2+}][Zn_2Br_6^{2-}]$ .

В твердой фазе, благодаря способности к поликонденсации, катион  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  зачастую заменяется на фрагмент  $[-Cl-Zn(H_2O)_4-Cl-]$ . В гидрате  $ZnCl_2 \cdot 4/3H_2O$  два атома цинка тетраэдрически

оказаны хлорид-ионами, а третий входит во фрагмент  $Zn(H_2O)_4Cl_2$ . Хотя структура как твердых растворов, кристаллизующихся в системе  $CoCl_2-ZnCl_2-H_2O$  (исключая твердый раствор, основанный на структуре соединения  $CoCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ ), так и большинства гидратов хлорида цинка до сих пор неизвестна, есть основания полагать, что в этих твердых растворах происходит замещение фрагментов  $Zn(H_2O)_4Cl_2$  на  $Co(H_2O)_4Cl_2$  [фрагменты  $Zn(H_2O)_4Cl_2$ , как было указано выше, входят в состав гидрата  $ZnCl_2 \cdot 4/3H_2O$ ], связанное с тенденцией иона кобальта быть окруженным преимущественно молекулами воды (из-за сравнительно малой устойчивости хлорокомплексов) и цинка – иметь в одном соединении два разных типа окружения (тетраэдрическое и октаэдрическое). Этот пример наглядно показывает, что при образовании сложных соединений важную роль играют как чисто химические (константы устойчивости), так и кристаллохимические факторы.

**Системы, содержащие бинарный водно-органический растворитель.** В развитие указанных исследований в последние годы на кафедре общей и неорганической химии активно ведется изучение формирования твердой фазы в системах с конкурирующей сольватацией, в том числе, в системах, содержащих бинарный водно-органический растворитель, растворимость в которых меньше (системы **1**) или больше аддитивной величины (системы **2**), и промежуточный вариант (системы **3**). Установлена связь между протекающими в растворе взаимодействиями, растворимостью в тройной системе и строением кристаллизующейся твердой фазы (табл. 7). Как видно из приведенных в таблице данных, системы **1** включают иодид кадмия и бромид меди, а в качестве органического компонента – тетрагидрофуран. Эти две группы, хоть и отнесены к одному типу, имеют различную природу доминирующих процессов. Иодид кадмия и бромид меди – единственные из всех изученных солей существуют при 25°C в виде безводной соли, а не в качестве кристаллогидрата. Этот важный факт обуславливает то, что при растворении соли ее структура легко разрушается за счет сольватации и, как следствие, растворимость при добавлении органического растворителя возрастает. В чистых органических растворителях эти соли образуют кристаллосольваты с островной структурой, в которых анионная и катионная части разделены вследствие сильной сольватирующей

способности (стабилизация катионной части) и сильного ацидокомплексобразования (стабилизация анионной части). Смешанный растворитель вода–ТГФ сильно разупорядочен из-за гидрофобной гидратации объемных органических молекул [44]. Это приводит к разрушению межмолекулярных водородных связей воды, увеличению числа свободных молекул растворителя и, как следствие, к усилению сольватирующей силы растворителя. Среди общих черт систем **1** стоит отметить сильно выраженное ацидокомплексобразование, высокую сольватирующую способность растворителя и переход структуры твердой фазы от полимера (гидрат) к островной (координационное диспропорционирование в чистом органическом растворителе).

Растворимость систем **2** лежит ниже линии, соединяющей крайние точки изотермы. Системы **2** разделены на три группы: включающие сульфаты металлов (*a*), бинарный растворитель вода–диоксан (*b*) и часть галогенидных систем (*в*), особенно с хлоридами никеля и кадмия, а также с бромидами меди, кадмия и кобальта. Несмотря на одинаковый вид изотерм растворимости, причины такого поведения в системах трех групп разные. Растворитель вода–диоксан обладает наименьшими значениями диэлектрической проницаемости среди всех изученных [12], что приводит к сильной ионной ассоциации. Немаловажно здесь также то, что молекула диоксана – бидентатный лиганд – выступает связкой между атомами металла при построении полимерной структуры твердой фазы [45]. Подобные полимеры, как правило, обладают низкой растворимостью, что в сочетании с низкой диэлектрической проницаемостью и донорной способностью растворителей приводит к резкому уменьшению растворимости.

В растворах сульфатов металлов доминирует образование сольваторазделенных ионных пар между двухзарядными катионом и анионом. В смешанных и особенно в органических растворителях это выражено еще сильнее, чем в воде, так как взаимодействие молекул воды с сильно донорными органическими растворителями приводит к ослаблению гидратации сульфат-ионов. Органические растворители, как известно, обладают низкими значениями акцепторных чисел [12], т. е. слабо сольватируют анионы, поэтому те, в свою очередь, сильнее притягиваются к катионам металлов.

**Таблица 7.** Связь между взаимодействиями в водно-органических растворах, растворимостью и строением равновесной твердой фазы<sup>а</sup>

Параметр	Системы 1		
Примеры тройных систем	CdI <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Solv <sup>а</sup> , CuBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-DMФА/диметилацетамид		MX <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-ТГФ <sup>б</sup>
Устойчивость ацидокомплексов	Высокая		
Донорная способность растворителя	Высокая		
Степень ассоциации растворителя	Высокая		Низкая (разупорядоченность)
Доминирующие процессы	Координационное диспропорционирование		Сольватация
Строение твердой фазы	Полимер (безводная соль) → островная (координационное диспропорционирование)		
Параметр	Системы 2		
Примеры тройных систем	MSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-Solv <sup>в</sup>	MX <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-диоксан	NiCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Solv, CuHg <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-DMCO, CoBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-DMCO/DMФА, CdCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Solv, CdBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-DMФА/диметилацетамид
Устойчивость ацидокомплексов	–	Высокая	Средняя
Донорная способность растворителя	Высокая	Низкая	Высокая
Степень ассоциации растворителя	Высокая	Низкая	Высокая
Доминирующие процессы	Ионная ассоциация	Молекулярная ассоциация	Конкуренция сольватации и комплексообразования
Строение твердой фазы	Полимер (гидрат) → полимер (сольват)		
Параметр	Системы 3		
Примеры тройных систем	CuCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-DMФА/диметилацетамид, CoCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Solv, CoBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-диметилацетамид, CdBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-DMCO		
Устойчивость ацидокомплексов	Средняя		
Донорная способность растворителя	Высокая		
Степень ассоциации растворителя	Высокая		
Доминирующие процессы	Конкуренция сольватации и комплексообразования		
Строение твердой фазы	Полимер (гидрат) → островная (координационное диспропорционирование)		

<sup>а</sup> Кроме системы с диоксаном. <sup>б</sup> Кроме CdCl<sub>2</sub>. <sup>в</sup> Кроме CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-DMCO.

Группа систем **2** включает хлориды никеля и кадмия, а также бромиды меди, кобальта и кадмия. К общим чертам этой группы можно отнести среднее по силе комплексообразование (например, кадмий образует более слабые комплексы с хлорид-ионами, чем с иодидами), высокую ассоцированность бинарного растворителя. Наиболее важная особенность систем **2** – структура твердой

фазы: все перечисленные соли образуют полимерные кристаллогидраты в воде, при переходе от воды к чистому органическому растворителю сохраняется полимерная структура, причем как правило, мостиковыми лигандами являются галогенид-ионы. Такое же сохранение полимерной структуры по всей изотерме наблюдается и для систем с сульфатами металлов и

**Таблица 8.** Состояние растворителей в смешанных кристаллосольватах<sup>a</sup>

Состав кристаллосольвата	Органический растворитель	Вода	Строение, по данным РСА
CuSO <sub>4</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O·DMSO	К	Оба типа	
CuCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O·2DMSO	К	Н	
CuCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O·DMF	К	K <sub>eq</sub>	Полимер (мостиковый Cl)
CuCl <sub>2</sub> ·0.5DMA·1.5H <sub>2</sub> O	К	К	
CuCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O·0.5THF	К	К	
CuBr <sub>2</sub> ·DMF·H <sub>2</sub> O	К	Н	
CuBr <sub>2</sub> ·0.5THF·H <sub>2</sub> O	К	К	
CoCl <sub>2</sub> ·2DMF·4H <sub>2</sub> O	К	К	Мономер
CoCl <sub>2</sub> ·2DMF·2H <sub>2</sub> O	К	К	мономер
CoBr <sub>2</sub> ·3DMA·2H <sub>2</sub> O	К	К	
CoBr <sub>2</sub> ·2DMA·H <sub>2</sub> O	К	К	
CoBr <sub>2</sub> ·2DMF·1.5H <sub>2</sub> O	К	К	
CoCl <sub>2</sub> ·DX·2H <sub>2</sub> O	К	К	Полимер (мостиковый DX)
CuCl <sub>2</sub> ·2DX·2H <sub>2</sub> O	К	K <sub>eq</sub>	Мономер
CuCl <sub>2</sub> ·2DX·H <sub>2</sub> O	К	К	
CuBr <sub>2</sub> ·2DX·2H <sub>2</sub> O	Оба типа	K <sub>eq</sub>	Полимер (мостиковый DX)
CuBr <sub>2</sub> ·DX·2H <sub>2</sub> O	К	K <sub>eq</sub>	Полимер (мостиковый DX)

<sup>a</sup> К – координированный к иону металла, Н – нет координации, DX – диоксан, eq – указание на координацию в экваториальном положении.

растворителем вода–диоксан. Таким образом, несмотря на различия между этими тремя группами системы **2**, их общая черта – полимерная структура твердой фазы.

Системы **3** включают хлориды меди и кобальта, а также по одной системе с бромиды кобальта и кадмия. Изотерма растворимости лежит ниже линии, соединяющей крайние точки, но при повышении доли органического растворителя растворимость увеличивается (в некоторых системах достаточно резко) и становится выше гипотетического значения. При этом происходит переход от полимерной структуры (кристаллогидрат) к островной (координационное диспропорционирование). При увеличении доли органического растворителя уменьшается концентрация воды, что и приводит к уменьшению растворимости кристаллогидрата. Именно из-за этого уменьшения растворимость лежит ниже

гипотетической линии. Принципиальное отличие от систем **1** – более слабо выраженное комплексобразование и наличие полимерных кристаллогидратов. В то же время в системах **3** происходит переход к островной структуре в отличие от систем **2**.

Таким образом, природа доминирующих процессов в растворах и структура равновесной твердой фазы определяют форму изотермы растворимости в тройной системе. В ряде изученных систем наблюдалось образование не только индивидуальных, но и смешанных кристаллосольватов. В табл. 8 приведены основные сведения о строении таких соединений. Из приведенных данных видно, что во всех кристаллосольватах, включающих диоксан, молекулы воды координированы к центральному атому в экваториальную позицию, так как донорная способность воды выше, чем у диоксана.

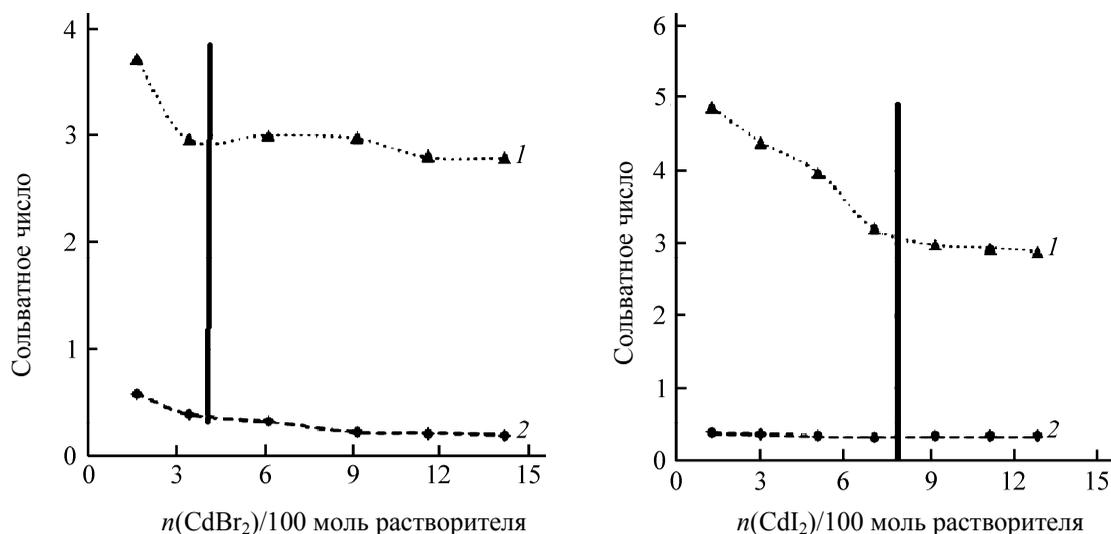


Рис. 10. Диаграммы сольватации ионов кадмия в смесях вода–ДМСО с мольной долей органического компонента 0.88. 1 – доля молекул ДМСО, 2 – доля молекул воды; вертикальной линией отмечена аддитивная растворимость.

Вместе с тем, органические молекулы в одном из соединений занимают обе позиции – как в первой координационной сфере, так и в пустотах решетки. В случае смесей вода–ТГФ, где оба растворителя близки по донорной способности (18.9 и 20.0 ккал/моль соответственно) наблюдается наиболее сильная конкуренция за координационные позиции у центрального атома. В системах с наиболее донорными органическими растворителями (ДМСО), в некоторых соединениях молекулы воды не координированы к центральному атому, так как вытеснены органическими и анионными лигандами.

Изучение растворимости и состава и строения твердой фазы, а также сольватации катионов в смешанных растворителях в широком диапазоне концентраций соли позволило проследить связь между процессами в растворе и формированием твердой фазы. В ряде случаев должна существовать связь и между формами существования ионов металла в растворе и равновесной с ним твердой фазе. На качественном уровне эта взаимосвязь проявляется в сходстве формы и положения полос в ИК спектрах насыщенных растворов и равновесной твердой фазы для некоторых соединений. Указанное сходство проявляется при соблюдении следующих условий: координационное число ионов металлов в твердой фазе равно 4 или 6, достаточно высокая концентрация насыщенного раствора.

Это качественное сходство позволило предположить, что совпадение должно быть и на количественном уровне – в концентрированных

растворах должны образовываться частицы с составом, близким к равновесной твердой фазе, т. е. прекурсоры твердой фазы. Для определения среднего состава координационной сферы ионов металла в растворе был использован метод ИК спектроскопии, позволяющий при определенной математической обработке интенсивностей соответствующих сигналов растворителя определить индивидуальные сольватные числа, т. е. количество молекул растворителя, координированных к иону металла [46].

Как показали полученные результаты [46, 47], сходство составов первой сольватной сферы и равновесной твердой фазы характерно для систем 1, где растворимость лежит выше аддитивной величины. В системах 1 и 2 (только в тех областях изотермы, где растворимость лежит выше линии, соединяющей крайние точки) состав сольватной сферы в концентрированных растворах коррелирует с составом равновесной твердой фазы: после достижения определенной концентрации состав сольватной оболочки уже не изменяется, наблюдается формирование прекурсоров твердой фазы. По-видимому, именно превышение растворимостью линии, соединяющей крайние точки изотермы, приводит к формированию прекурсоров твердой фазы в растворе, т.е. концентрация раствора становится выше, чем если бы растворитель представлял собой чисто механическую смесь. В качестве примера (рис. 10) приведены диаграммы сольватации бромида и йодида кадмия в системе  $\text{CdX}_2$ –ДМСО– $\text{H}_2\text{O}$ . Как

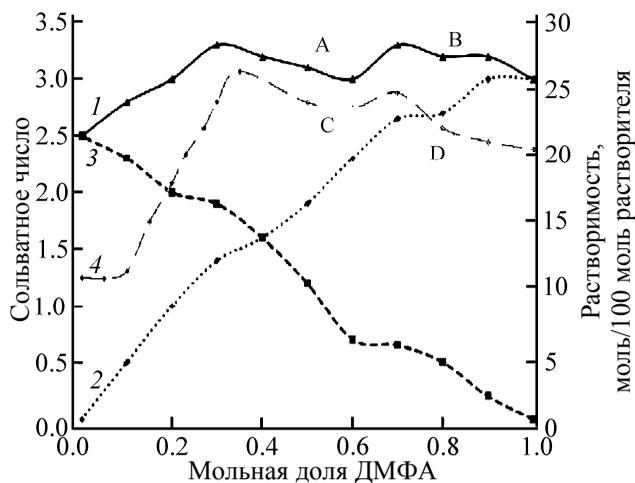


Рис. 11. Диаграмма сольватации (10 моль/100 моль растворителя, 1 – общее сольватное число, 2 – мольная доля ДМФА, 3 – мольная доля воды) и изотерма растворимости (4) системы  $\text{CuBr}_2\text{-H}_2\text{O-DMFA}$ . А –  $\text{Cu}(\text{DMF})_{1.5-2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.7-1.8}\text{Br}_2$ , В –  $\text{Cu}(\text{DMF})_{2.7-3.0}(\text{H}_2\text{O})_{0-0.7}\text{Br}_2$ , С –  $[\text{Cu}(\text{DMF})_6][\text{CuBr}_4]$ , D –  $[\text{Cu}(\text{DMF})_4][\text{CuBr}_4]$ .

видно, после пересечения линии аддитивной растворимости сольватные числа фактически перестают изменяться, а состав частиц в растворе хорошо коррелирует с составом твердой фазы {усредненный состав комплексных ионов в растворе –  $\text{Cd}(\text{DMSO})_3\text{X}_2$ , состав равновесной твердой фазы –  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdX}_4]$  }.

На рис. 11 в качестве примера приведены диаграмма сольватации ионов меди в концентрированном растворе ДМФА– $\text{H}_2\text{O}$  (10 моль/100 моль р-ля) и изотерма растворимости бромида меди в смесях вода–ДМФА для сравнения. На графике зависимости общего сольватного числа (сплошная линия) от состава растворителя видны два максимума, которые делят диаграмму на три области. Границы этих областей почти совпадают с положением эвтонических точек на изотерме растворимости.

На средней ветви изотермы растворимости в данной системе кристаллизуется соединение, представляющее собой координационную пару из квадрата  $[\text{Cu}(\text{DMF})_4]^{2+}$  и тетраэдра  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ . В растворе, по данным электронной спектроскопии поглощения, также протекает координационное диспропорционирование, поэтому брутто-состав  $\text{Cu}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2$  можно представить в виде пары  $[\text{Cu}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  и  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ , причем молекулы воды наиболее вероятно занимают аксиальные позиции из-за более низкой донорной способности. Их отрыв и приводит, вероятно, к образованию тех

структурных единиц, которые составляют впоследствии твердую фазу.

В результате проведенного анализа раскрыта роль конкурирующих процессов сольватации, ацидокомплексобразования и ион-ионной ассоциации в формировании твердой фазы из тройных растворов. Конкретный тип двойных и комплексных солей определяется значениями констант устойчивости ацидокомплексов и констант ассоциации и их соотношением. Условием сохранения состава и формы координационного полиэдра иона металла являются высокие ( $\beta_i^0 > 10^6$ ) константы устойчивости ацидокомплексов в растворе. Для водно-органических растворов раскрыта связь между типом доминирующих взаимодействий в растворе, строением твердой фазы и формой изотерм растворимости и показана тождественность состава координационной сферы иона металла в растворе и в твердой фазе в постаддитивной (при превышении аддитивной растворимости) области концентраций.

Авторы выражают благодарность А.Б. Никольскому (Санкт-Петербургский государственный университет) за конструктивную критику и ряд ценных замечаний, а также К.К. Спектор, А.А.Тихомировой и Н.А. Цырульникову (Санкт-Петербургский государственный университет) за существенный вклад в получение и обсуждение данных работы.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-33-00636, Н.А. Богачев) с использованием оборудования Ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Термогравиметрические и рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S., Sandstrom M., Eriksson L. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 3056. doi 10.1002/chem.200701281

2. *Борина А.Ф., Орлова В.Т., Кондакова И.В.* // ЖНХ. 1999. Т. 44. С. 2105; *Borina A.F., Orlova V.T., Kondakova I.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. Vol. 44. P. 1998.
3. *Ляценок А.К.* // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А. М. Кутепова. М.: Наука, 2002. С. 923.
4. *Duhlev R., Balarew C.* // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd 549. S. 225. doi 10.1002/zaac.19875490624
5. *Balarew C., Duhlev R.* // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 55. P. 1. doi 10.1016/0022-4596(84)90240-8
6. *Duhlev R., Brown I.D., Balarew C.* // J. Solid State Chem. 1991. Vol. 95. P. 39. doi 10.1016/0022-4596(91)90374-Q
7. *Tepavitcharova S., Balarew C., Trendafilova S.* // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 114. P. 385. doi 10.1006/jssc.1995.1059
8. *Chernykh L.V., Eysseltova J., Skripkin M.Yu.* // Monat. Chem. 2003. H. 134. S. 751. doi 10.1007/S00706-002-0583-7
9. *Stepakova L.V., Skripkin M.Yu., Chernykh L.V., Starova G.L., Hajba L., Mink J., Sanstrom M.* // J. Raman Spectrosc. 2008. Vol. 39. P. 15. doi 10.1002/jrs.1778
10. *Waizumi K., Masuda H., Fukushima M.* // Chem. Phys. Let. 1993. Vol. 205. P. 317. doi 10.1016/0009-2614(93)89249-H
11. *Pavlov M., Siegbahn P.E.M., Sandstrom M.* // J. Phys. Chem. (A). 1998. Vol. 102. P. 219. doi 10.1021/jp972072r
12. *Ohtaki H.* // Monatsh. Chem. 2001. H. 132. S. 1237. doi 10.1007/s00760170016
13. *Helm L., Merbach A.E.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 1056. P. 1923. doi 10.1021/cr030726o
14. *Скрипкин М.Ю., Румянцев А.В., Солечник Н.Д.* // ЖПХ. 1993. Т. 66. С. 983; *Skripkin M.Yu., Rutyantsev A.V., Solechnik N.D.* // Russ. J. Appl. Chem. 1993. Vol. 66. P. 807.
15. *Скрипкин М.Ю.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1990. 16 с.
16. *Waizumi K., Masuda H., Ohtaki H., Skripkin M.Yu., Burkov K.A.* // Am. Mineralog. 1991. Vol. 76. P. 1884.
17. *Schmidt H., Euler B., Voigt W., Heide G.* // Acta Cryst. (C). 2009. Vol. 65. P. I57. doi 10.1107/S0108270109029448
18. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С.А. Симановой. СПб: НПО «Профессионал», 2007. С. 98.
19. *Evans H.T.jr., Konnert J.A., Chou I.W., Romankiw L.A.* // Acta Cryst. (B). 1984. Vol. 40. P. 86. doi 10.1107/S0108768184001798
20. *Хрипун М.К., Караван С.В., Булгаков С.А.* // Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. А.Б. Никольского. Л.: ЛГУ, 1987. С. 122.
21. *Sutter E.J., Harmon J.F.* // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79. P. 1958. doi 10.1021/j100585a015
22. *Varma S., Rempe S.B.* // Biophys. Chem. 2006. Vol. 124. P. 192. doi 10.1016/j.bpc.2006.07.002
23. *Пестова О.Н., Баранускайте В.Э., Хрипун М.К.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. С. 577; *Pestova O.N., Baranauskaite V.E., Khripun M.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. P. 767. doi 10.1134/s1070363216040010
24. *Гусев И.М., Скрипкин М.Ю.* // ЖПХ. 2011. Т. 84. С. 25; *Gusev I.M., Skripkin M.Yu.* // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84. P. 25. doi 10.1134/S1070427211010046
25. *Tepavitcharova S., Balarew C., Trendafilova S.* // Monat. Chem. 2003. H. 134. S. 721. doi 10.1007/S00706-002-0584-6
26. *Старова Г.Л., Скрипкин М.Ю., Гусев И.М.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. С. 1070; *Starova G.L., Skripkin M.Yu., Gusev I.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 1236. doi 10.1134/S1070363210070030
27. *Заводник В.Е., Бельский В.П., Дуаз С., Фернандес С.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. С. 623.
28. *Chidambaram R., Navarro Q.O., Garcia A., Linggo-atmodjo K., Lin S.B., Suh I.H., Sequeira A., Srikanta S.* // Acta Cryst. (B). 1970. Vol. 26. P. 827. doi 10.1107/S0567740870003187
29. *Bhakay-Tamhane S.N., Sequeira A., Chidambaram R.* // Acta Cryst. (B). 1980. Vol. 36. P. 2925. doi 10.1107/S0567740880010539
30. *McGinnery J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 8406. doi 10.1021/ja00779a020
31. *Crama W.J.* // Acta Cryst. (B). 1981. Vol. 37. P. 2133. doi 10.1107/S0567740881008224
32. *Li T.I., Stuoky G.D.* // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 441. doi 10.1021/ic50120a040
33. *Brink C., MacGillarry C.H.* // Acta Cryst. 1949. Vol. 2. P. 158. doi 10.1107/S0365110X49000436
34. *Brink C., van Arkel A.E.* // Acta Cryst. 1952. Vol. 5. P. 506. doi 10.1107/S0365110X5200143X
35. *Стенакова Л.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2007. 16 с.
36. *Замятин И.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2009. 16 с.
37. *Leclair A., Borel M.* // Acta Cryst. (B). 1980. Vol. 36. P. 3088. doi 10.1107/S0567740880010850
38. *Ledesert M., Monier J.-C.* // Acta Cryst. (B). 1981. Vol. 37. P. 652. doi 10.1107/S0567740881003798
39. *Duhlev R., Macicek J.* // Acta Cryst. (C). 1991. Vol. 47. P. 1573. doi 10.1107/S0108270191001798
40. *Waizumi K., Matsumoto T., Abe T., Fukushima N., Masuda H.* // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 174. P. 182. doi 10.1016/S0022-4596(03)00210-X
41. *Follner H., Brehler B.* // Acta Cryst. (B). 1970. Vol. 26. P. 1679. doi 10.1107/S0567740870004715

42. Hennings E., Schmidt H., Voigt W. // *Acta Cryst.* (E). 2014. Vol. 70. P. 515. doi 11.1107/S1600536814024738
43. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
44. Lechat S., Khan M.A., Bouet G., Vierling F. // *Inorg. Chim. Acta.* 1993. Vol. 211. P. 33. doi 10.1016/S0020-1693(00)82840-6
45. Старова Г.Л., Спектор К.К., Скрипкин М.Ю. // *ЖОХ.* 2011. Т. 81. С. 1428; *Starova G.L., Spektor K.K., Skripkin M.Yu.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. P. 1768. doi 10.1134/S1070363211090052
46. Кочемировский В.А., Скрипкин М.Ю., Тверьянович Ю.С., Мерещенко А.С., Горбунов А.О., Панов М.С., Тумкин И.И., Сафонов С.В. // *Усп. хим.* 2015. Т. 84. С. 1059; *Kochemirovsky V.A., Skripkin M.Yu., Tveryanovich Y.S., Mereshchenko A.S., Gorbunov A.O., Panov M.S., Tumkin I.I., Safonov S.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84. P. 1059. doi 10.1070/RCR4535
47. Горбунов А.О. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2017. 16 с.

## Effects of Interactions in Solutions on the Formation of a Solid Phase in Ternary Water–Salt Systems

M. Yu. Skripkin\*, L. V. Chernykh, O. N. Pestova, V. E. Barauskaite,  
K. A. Burkov, I. V. Zamyatin, L. V. Stepakova, I. M. Gusev, A. O. Gorbunov,  
N. A. Bogachev, and G. L. Starova

*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia*

\* e-mail: m.skripkin@spbu.ru

Received March 7, 2019; revised March 7, 2019; accepted March 12, 2019

The influence of ionic interactions in ternary aqueous and aqueous-organic solutions of metal halides on the structure of the solid phase is analyzed. An original classification of binary and complex salts, reflecting the peculiarities of their structure, is given. The conditions for the formation of various types of these compounds are determined. The factors that determine the preservation of the environment of the metal ion during the solution–solid phase transition are revealed.

**Keywords:** aqueous and aqueous-organic solutions, metal halides, double salts, complex salts, crystal solvates