

УДК 544.344.3

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР–ТВЕРДАЯ ФАЗА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ И СМЕШАННЫЙ КИСЛОРОД-ДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2019 г. Н. А. Богачев*, А. О. Горбунов, М. Ю. Скрипкин, А. Б. Никольский

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

Поступило в Редакцию 20 марта 2019 г.

После доработки 20 марта 2019 г.

Принято к печати 23 марта 2019 г.

Обобщены результаты исследования тройных систем, содержащих галогениды и сульфаты меди, кобальта, никеля и кадмия в бинарных водно-органических и смешанных органических растворителях. Проанализировано влияние донорно-акцепторных свойств компонентов тройной системы, относительной диэлектрической проницаемости растворителя и межмолекулярной ассоциации в смешанном растворителе на растворимость солей и строение кристаллических сольватов.

Ключевые слова: соли *d*-элементов, растворимость, тройные системы, конкурирующая сольватация, кристаллосольваты, растворы электролитов

DOI: 10.1134/S0044460X19060105

Несмотря на широкое развитие исследований в области химии растворов электролитов, проблема качественного и количественного прогнозирования растворимости электролитов до настоящего момента остается мало разработанной. Существующие подходы касаются ограниченного числа объектов, как правило, разбавленных водных растворов солей, и не позволяют рассчитывать макросвойства насыщенных растворов, предсказывать их строение во всем концентрационном диапазоне вплоть до границы насыщения, а также интерпретировать механизмы формирования равновесных твердых фаз, и прогнозировать их строение без экспериментального исследования конкретных систем.

Отмеченные затруднения во многом обусловлены широким набором факторов, влияющих на равновесие раствор–твердая фаза. Необходимость учета специфических свойств как солевого компонента, так и растворителя делает практически невозможным достижения общего решения данной проблемы. В связи с этим представляется актуальным поиск отдельных закономерностей, определение круга объектов, для которых они выполнимы, выявление ключевых факторов, определяющих состав и строение равновесной с раствором твердой фазой.

Отдельные аспекты указанной проблемы достаточно подробно разработаны для многокомпонентных водных растворов. В некоторых работах [1] на основе структурно-кинетического подхода установлены корреляции между изменениями свойств раствора и сменой форм кристаллизующихся соединений на изотерме растворимости определен состав кластеро-прекурсоров образования твердой фазы в ряде водно-солевых систем. В других исследованиях [2] постулируется сходство структуры концентрированных растворов и соединений, кристаллизующихся при понижении температуры, а образование сложных соединений рассматривается как конечный результат процессов, определяемых структурой раствора. В работах [3, 4] проводится исследование процессов растворение-кристаллизация на молекулярном уровне с помощью методов компьютерного моделирования. Вопросы сохранения и трансформации формы координационного полиэдра, а также изменения межатомных расстояний в процессе перехода раствор–твердая фаза являются одними из основных в работах [5–9], однако в большинстве случаев авторы ограничиваются констатацией фактов, а объяснение результатов, главным образом, связы-

вают со стерическими эффектами и эффектами упаковки. Прогнозирование зависимости строения координационного полиэдра от химической природы компонентов в данных работах практически отсутствует.

Что касается исследования трехкомпонентных солевых систем, содержащих смешанный бинарный растворитель, то оно ограничено областью низких концентраций, и касается систем, в которых ацидокомплексобразование отсутствует. Для таких систем, как правило, состоящих из смесей вода–спирт, вода–эфир, спирт–эфир, и включающих в качестве солевого компонента соли, содержащие однозарядные ионы Na^+ , K^+ , Li^+ или двухзарядные Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , разработан ряд эмпирических и полуэмпирических методов расчета, позволяющий предсказывать форму диаграмм равновесия раствор–твердая фаза [10–14]. Главным недостатком таких расчетных моделей является невозможность учета комплексообразования в растворах, что не позволяет распространить их на системы, содержащие соли переходных элементов, а также на высококонцентрированные насыщенные растворы, образуемые растворителями с высокими донорными способностями. Именно такие системы наиболее распространены в практике получения координационных соединений, включая металлоорганические каркасные структуры, определение оптимальных условий для синтеза которых до настоящего момента напрямую связано с эмпирическим подбором состава синтетической среды [15]. Однако для систем данного типа встречаются только отдельные экспериментальные исследования, затрагивающие исключительно жидкую фазу [16]. Вопрос о влиянии процессов в растворе на формирование твердой фазы в системах данного типа не рассматривается.

На кафедре общей и неорганической химии Санкт-Петербургского университета за последние десять лет выполнена серия исследований трехкомпонентных растворов, содержащих соли переходных металлов (галогениды и сульфаты меди, никеля, кобальта и кадмия) и бинарный растворитель [17–27]. В качестве компонентов бинарного растворителя были выбраны кислород-донорные [вода, диметилсульфоксид, диметилацетамид (DMA), диметилформамид, 1,4-диоксан (DX), тетрагидрофуран и вода], широко распространенные в практике органического синтеза и применяемые не только в качестве среды для синтеза, но и в качестве растворителей для

перекристаллизации целевых продуктов. Эти компоненты образуют смеси друг с другом во всем диапазоне составов, что позволяет проследить, как состав и свойства бинарного растворителя влияют на растворимость солевого компонента, а также на состав и строение кристаллизующихся из тройных систем сольватов. В качестве ключевых свойств компонентов, которые оказывают влияние на растворимость и формирование твердой фазы, можно выделить кислотно-основные свойства по Пирсону, донорно-акцепторные свойства, относительную диэлектрическую проницаемость растворителей, а также межмолекулярные взаимодействия между молекулами растворителя. Именно анализу влияния этих факторов на растворимость солевого компонента и строение твердой фазы в тройных системах, содержащих смешанный растворитель, посвящена данная работа.

Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на растворимость солевого компонента. Если в качестве основного фактора, определяющего растворимость солевого компонента, рассматривать диэлектрическую проницаемость среды, то можно ожидать, что растворимость ионных соединений будет изменяться симбатно изменению относительной диэлектрической проницаемости растворителя: чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем выше растворимость соли. В случае бинарных систем, например, для хлорида меди растворимость должна повышаться в ряду диоксан–ТГФ–ДМФА–диметилацетамид–ДМСО–вода, так как диэлектрическая проницаемость растворителей повышается в этом ряду. Как показывают данные табл. 1, этот прогноз не оправдывает себя: растворимость этой соли в диметилацетамиде больше (25.4 моль/100 моль растворителя), чем в воде (10.45 моль/100 моль растворителя).

Сравнивая растворимости разных солей в растворителе с высоким значением проницаемости, можно ожидать, что солевой компонент, межатомная связь в котором имеет более ионный характер, будет обладать большей растворимостью. Это предположение также не всегда находит экспериментальное подтверждение. Так, растворимость бромида кадмия в ДМСО оказывается наиболее высокой среди галогенидов кадмия (22.7 моль/100 моль), хотя, согласно указанному подходу, можно ожидать, что наибольшая концентрация насыщенного раствора должна наблюдаться в системе CdCl_2 –ДМСО

Таблица 1. Свойства компонентов бинарной системы соль–растворитель и растворимости хлоридов меди, никеля, кобальта и кадмия

Солевой компонент		Растворитель	D_N , ккал/моль	ϵ	S , моль/100 моль растворителя
соль	$\sigma_{\text{катион}} (\sigma_{\text{анион}})$				
CuCl ₂	+0.38 (–0.16)	ДМСО	29.8	47.2400	0.97
		Диметилацетамид	27.8	38.8500	25.40
		ДМФА	26.6	38.2500	9.65
		Вода	18.0	80.1000	10.45
		1,4-Диоксан	14.8	2.2189	~0.00
		ТГФ	20.0	7.5200	0.50
CuBr ₂	+0.38 (+0.1)	ДМСО	29.8	47.2400	1.96
		ДМФА	26.6	38.2500	20.40
		1,4-Диоксан	14.8	2.2189	0.23
		ТГФ	20.0	7.5200	1.10
CoCl ₂	–0.11 (–0.16)	ДМСО	29.8	47.2400	0.53
		ДМФА	26.6	38.2500	14.90
CoBr ₂	–0.11 (+0.1)	ДМСО	29.8	47.2400	0.90
		ДМФА	26.6	38.2500	4.10
NiCl ₂	–0.11 (–0.16)	ДМСО	29.8	47.2400	3.54
		Диметилацетамид	27.8	38.8500	10.14
		ДМФА	26.6	38.2500	2.80
		Вода	18.0	80.1000	9.08
		1,4-Диоксан	14.8	2.2189	~0.00
		ТГФ	20.0	7.5200	0.50
CdCl ₂	+0.58 (–0.16)	ДМСО	29.8	47.2400	21.91
		Диметилацетамид	27.8	38.8500	1.80
		ДМФА	26.6	38.2500	0.38
		Вода	18.0	80.1000	13.30
		1,4-Диоксан	14.8	2.2189	~0.00
		ТГФ	20.0	7.5200	0.50
CdBr ₂	+0.58 (+0.1)	ДМСО	29.8	47.2400	22.70
		Диметилацетамид	27.8	38.8500	26.20
		ДМФА	26.6	38.2500	23.00
		Вода	18.0	80.1000	7.60
		1,4-Диоксан	14.8	2.2189	~0.00
		ТГФ	20.0	7.5200	0.50
CdI ₂	+0.58 (+0.4)	ДМСО	29.8	47.2400	20.10
		Диметилацетамид	27.8	38.8500	30.20
		ДМФА	26.6	38.2500	30.90
		Вода	18.0	80.1000	4.30
		1,4-Диоксан	14.8	2.2189	~0.00

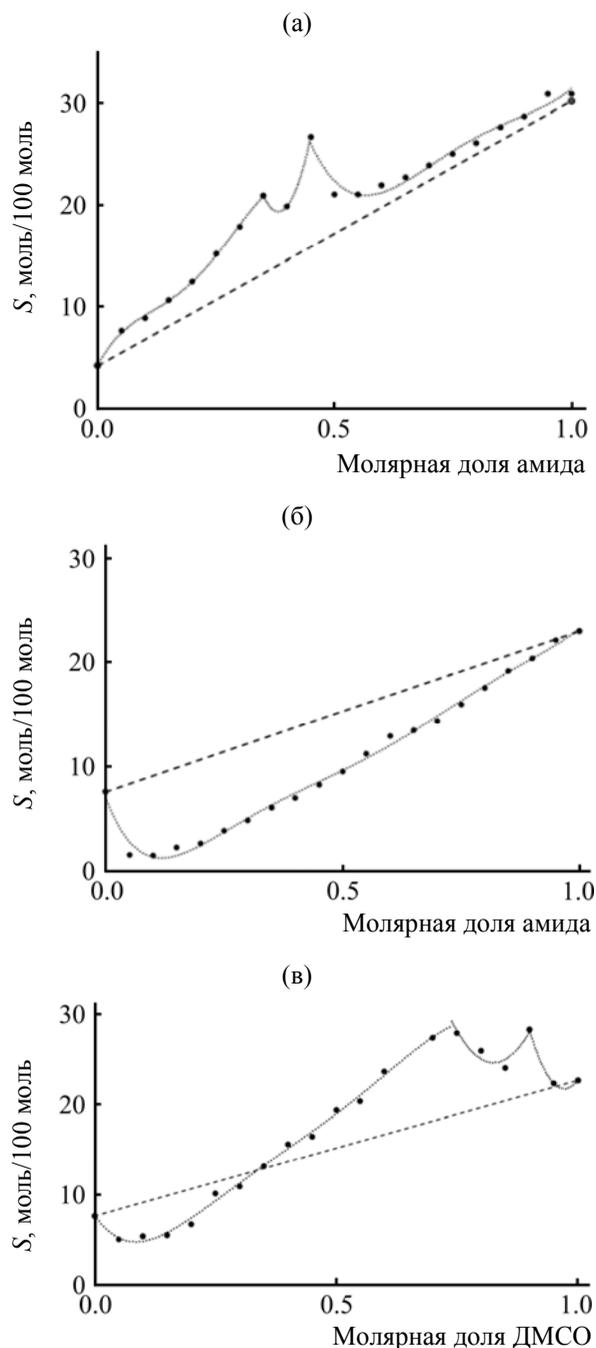


Рис. 1. Диаграммы растворимости в системах CdI_2 –ДМФА–вода (а), CdBr_2 –ДМФА–вода (б), CdBr_2 –ДМСО–вода (в). Составы равновесных сольватов указаны в табл. 2

(21.9 моль/100 моль). Хлорид кадмия имеет, с этой точки зрения, аномально высокую растворимость в ДМСО; растворимость в более полярной воде составляет только 13.3 моль/100 моль.

Согласно теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [28], более устойчивые комплексы образуются между частицами, относя-

щимися к одному типу, и обладающими сопоставимой мягкостью: мягкие частицы (ионы или молекулы) образуют более устойчивые комплексы с мягкими частицами, жесткие – с жесткими. В качестве численного выражения жесткости и мягкости катионов и анионов, молекул растворителей нами использованы шкалы мягкости Маркуса [29, 30]. Также для характеристики свойств растворителей использовались донорные числа по Гутману [31], позволяющие сопоставлять относительную донорную способность растворителей.

Можно предполагать, что растворимость солевого компонента должна уменьшаться при увеличении прочности связи частиц в растворе. Результаты исследования (табл. 1) также не подтверждают этот подход, из чего следует, что растворимость солевого компонента не имеет четкой корреляции ни со значениями мягкости катионов и анионов соли, ни с диэлектрической проницаемостью растворителя. Не менее важным фактором является строение равновесной твердой фазы (островное или полимерное), которое будет рассмотрено далее.

Обратимся к тройным системам соль–бинарный растворитель. Если соединить прямой линией крайние точки на изотерме (бинарные смеси соль–растворитель), то экспериментальное значение растворимости может лежать либо выше этой гипотетической линии, либо ниже, либо пересекать ее (рис. 1). Эта линия – аддитивная изотерма растворимости, рассчитанная в предположении, что растворимость в смеси растворителей зависит только от их соотношения – для каждой тройной системы типа соль–А–В может быть выражена уравнением (1).

$$S_{\text{соль}} = x_A S_A + (1-x_A) S_B, \quad (1)$$

где x_A – мольная доля растворителя А, S_A – растворимость соли в растворителе А.

Четвертый возможный случай – совпадение аддитивной и реальной изотерм – экспериментально не наблюдается.

Результаты определения растворимости в тройных системах показывают, что положительные отклонения растворимости от аддитивности наблюдаются для систем, в которых доминирующим процессом является образование сольво-комплексов.

Отрицательные отклонения наблюдаются в большинстве исследованных систем. В первую

Таблица 2. Области кристаллизации сольватов в некоторых тройных водно-органических солевых системах

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
CuCl ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.65	{CuCl ₂ (DMSO) ₂ } _n
	0.7 < x(H ₂ O) < 0.85	CuCl ₂ ·2DMSO·H ₂ O
	0.9 < x(H ₂ O) < 1	CuCl ₂ ·2H ₂ O
CuBr ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.55	CuBr ₂ ·3DMSO
	0.55 < x(H ₂ O) < 0.85	CuBr ₂ ·2DMSO
	0.9 < x(H ₂ O) < 1	CuBr ₂
CuBr ₂ –H ₂ O–диоксан	x _{DX} = 0	CuBr ₂
	0.05 < x _{DX} < 0.2	CuBr ₂ ·2H ₂ O·DX
	0.25 < x _{DX} < 0.75	CuBr ₂ ·2H ₂ O·2DX
	0.8 < x _{DX} < 1	CuBr ₂ ·2DX
CuBr ₂ –H ₂ O–ТГФ	x _{THF} = 0	CuBr ₂
	0.1 < x _{THF} < 0.6	CuBr ₂ ·H ₂ O·0.5THF
	0.65 < x _{THF} < 1	CuBr ₂ ·THF
CoCl ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.6	CoCl ₂ ·3DMSO
	0.7 < x(H ₂ O) < 1	CoCl ₂ ·6H ₂ O
CoBr ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.8	CoBr ₂ ·3DMSO
	0.9 < x(H ₂ O) < 1	CoBr ₂ ·6H ₂ O
NiCl ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.05	[Ni(DMSO) ₆][NiCl ₄]
	0.05 < x(H ₂ O) < 0.2	[Ni(DMSO) ₄ (H ₂ O) ₂]Cl ₂
	0.25 < x(H ₂ O) < 0.63	NiCl ₂ ·5DMSO·4H ₂ O
	0.65 < x(H ₂ O) < 0.9	NiCl ₂ ·2DMSO·9H ₂ O
	0.95 < x(H ₂ O) < 1	[Ni(H ₂ O) ₄ Cl ₂](H ₂ O) ₂
CdCl ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.6	{CdCl ₂ (DMSO) _{1.4} } _n
	0.65 < x(H ₂ O) < 0.95	CdCl ₂ ·1.5DMSO·2H ₂ O
	x(H ₂ O) = 1	CdCl ₂ ·4H ₂ O
CdBr ₂ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.1	[Cd(DMSO) ₆][CdBr ₄]
	0.15 < x(H ₂ O) < 0.25	{CdBr ₂ (DMSO)(H ₂ O)} _n
	0.3 < x(H ₂ O) < 0.95	CdBr ₂ ·2DMSO
	x(H ₂ O) = 1	CdBr ₂ ·4H ₂ O
CdBr ₂ –ДМФА–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.95	{CdBr ₂ (DMF)} _n
	x(H ₂ O) = 1	CdBr ₂ ·4H ₂ O
CdI ₂ –ДМФА–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.55	[Cd(DMF) ₆][Cd ₂ I ₆]
	0.6 < x(H ₂ O) < 0.65	{CdI ₂ (DMF)} _n
	0.7 < x(H ₂ O) < 1	CdI ₂
CdI ₂ –H ₂ O–диоксан	x _{DX} = 0	CdI ₂
	0.05 < x _{DX} < 1	{CdI ₂ (DX)} _n
CdSO ₄ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.4	CdSO ₄
	0.45 < x(H ₂ O) < 0.95	CdSO ₄ ·2H ₂ O
	x(H ₂ O) = 1	CdSO ₄ ·8.3H ₂ O
	0.2 < x _{DX} < 1	CdSO ₄
CuSO ₄ –ДМСО–H ₂ O	0 < x(H ₂ O) < 0.42	CuSO ₄ ·DMSO
	0.45 < x(H ₂ O) < 0.6	CuSO ₄ ·DMSO·3.5H ₂ O
	0.6 < x(H ₂ O) < 1	CuSO ₄ ·5H ₂ O

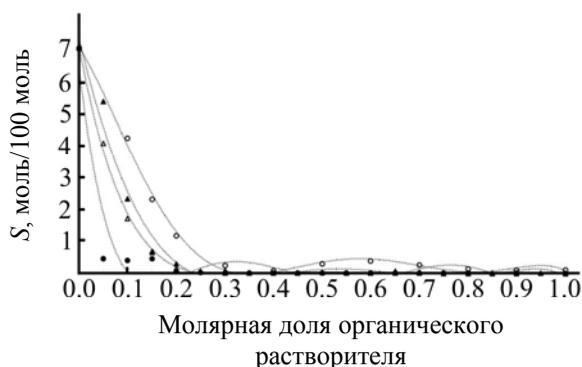


Рис. 2. Изотермы растворимости сульфата кадмия в водно-органических растворителях при 25°C. ○ – ДМСО, ▲ – диметилацетамид, ■ – ДМФА, ● – диоксан.

очередь это характерно практически для всех систем, содержащих сульфаты, что вызвано низкими значениями диэлектрической проницаемости смесей растворителей, а также отсутствием сильного сольвокомплексобразования. Интенсивность понижения растворимости в тройных системах, содержащих воду, находится в симбатной зависимости от уменьшения диэлектрической проницаемости смеси растворителей в ряду ДМСО–диметилацетамид–ДМФА–диоксан [32]. Пример показан на рис. 2 для систем, содержащих сульфат кадмия. Исключением является система $\text{CuSO}_4\text{--DMCO--H}_2\text{O}$, в которой происходит кристаллизация соединения $\text{CuSO}_4\cdot\text{DMSO}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, что повышает растворимость сульфата меди. Во всех системах, содержащих в качестве одного из компонентов бинарного растворителя 1,4-диоксан, дополнительным фактором, определяющим малые значения растворимости, особенно при высоком содержании органического компонента является образование сольватов, в которых молекулы 1,4-диоксана выступают в качестве мостикового бидентатного лиганда, формирующего полимерные цепи в структуре сольвата.

Влияние донорных свойств растворителя на протяженность областей кристаллизации сольватов. Общим для всех исследованных систем является наличие связи между протяженностью областей кристаллизации кристаллосольватов и донорным числом растворителя. Обнаружено, что протяженность полей кристаллизации сольватов меняется симбатно донорному числу растворителя (табл. 1), входящего в состав образующегося комплекса: практически во всех изученных тройных системах большую суммарную протяженность имеют ветви кристаллизации сольватов, содержащих лиганд с большим донорным числом

(табл. 2). Исключением являются системы, содержащие соли, для которых нехарактерно образование кристаллосольватов с органическими растворителями, поэтому на всей области составов бинарного растворителя твердой фазой являются либо гидраты, либо индивидуальная соль. Исключением является система $\text{CuSO}_4\text{--DMCO--H}_2\text{O}$. В этой системе образуется сольват, содержащий в своем составе диметилсульфоксид, и для этой системы также наблюдается указанная выше закономерность – область составов смешанного растворителя, в которой происходит кристаллизация сольватов с ДМСО, максимальна. Как следствие, если во всем диапазоне составов смешанного растворителя образуется сольват постоянного состава, то он содержит лиганд, характеризующийся более высоким значением донорного числа.

Чем больше донорное число растворителя, тем более прочная связь образуется между его молекулами и катионами, в результате чего катионы металла преимущественно сольватируются молекулами более донорного растворителя в составе тройной системы. Как было показано в работе [33], по результатам исследования сольватации катионов в смешанном растворителе и определения сольватных чисел ионов, в некоторых системах наблюдается немонотонность изменения состава сольватной оболочки катионов в зависимости от концентрации соли. По мере увеличения концентрации соли происходит уменьшение содержания, в первую очередь, менее донорного растворителя, а по достижении определенной концентрации соли в растворе состав первой сольватной сферы практически не изменяется, и образуются частицы постоянного состава, которые, вероятно, и являются прекурсорами равновесной твердой фазы. Для разных солей концентрационная область закрепления состава сольватной оболочки имеет свое значение, но в общем случае она, как правило, лежит в интервале концентраций 6–10 моль соли на 100 моль растворителя. В ряде случаев наблюдается практически полная тождественность состава твердой фазы и усредненного состава координационных сфер ионов металлов в растворе. Его условием является превышение экспериментальной изотермы растворимости гипотетической прямой, соединяющей крайние точки изотермы.

Влияние свойств компонентов системы на структуру кристаллосольватов. Связь строения

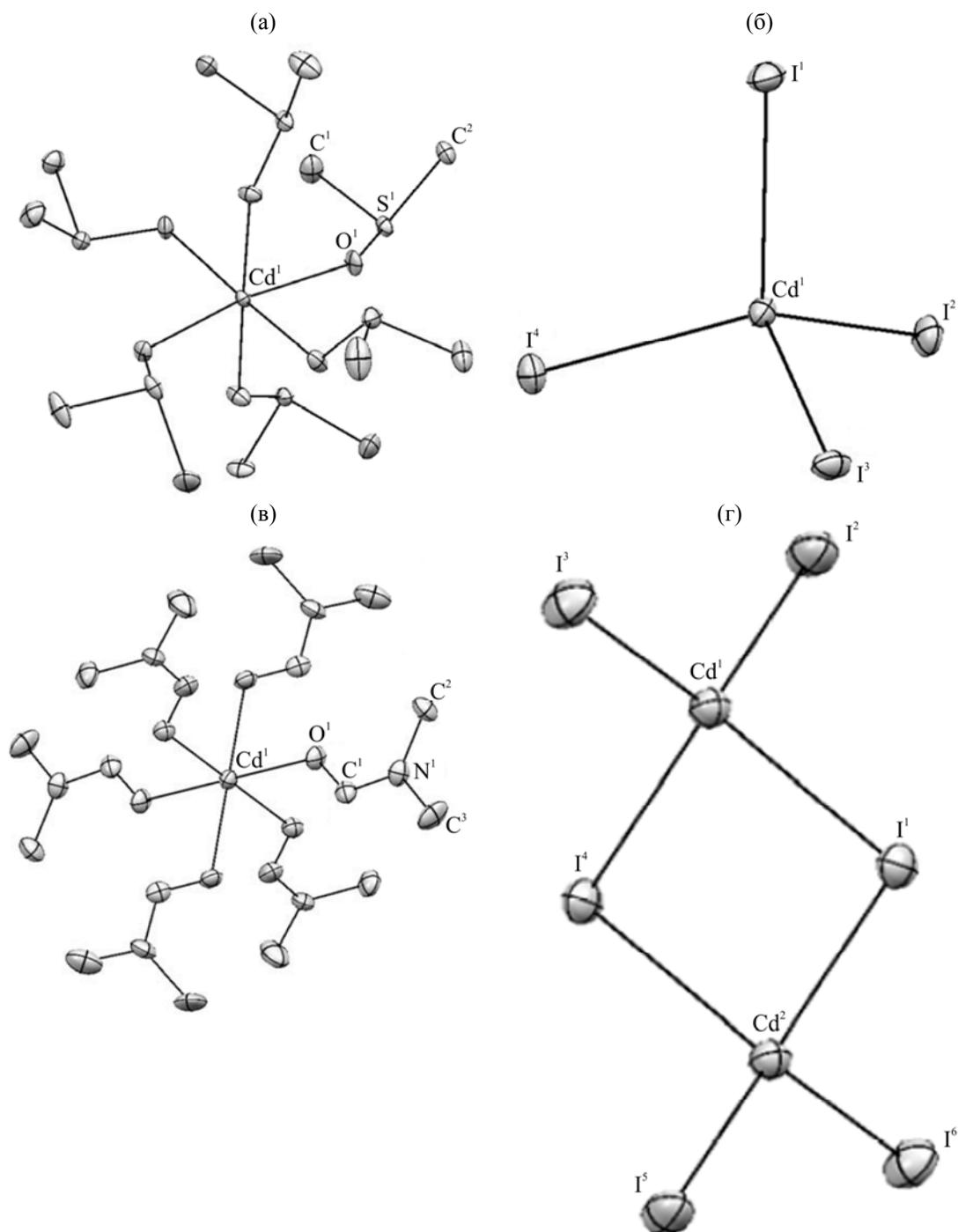


Рис. 3. Структура комплексных катионов (а, в) и анионов (б, г) некоторых сольватов островного мотива структуры, образующихся в бинарных системах соль–растворитель.

сольватов и концентрации насыщенного раствора.

Если в число рассматриваемых факторов включить данные о строении твердой фазы, то сама процедура анализа осложняется тем, что сравнению подлежат только те системы, в которых происходит образование идентичных по строению

сольватов, так как только в этом случае появляется возможность выделить структурные параметры сольватов, влияющих на растворимость. Такой подход является обоснованным в связи с тем, что в равновесии с насыщенным раствором находится именно кристаллический сольват, а не индиви-

Таблица 3. Состав и мотив структуры сольватов, растворимость солевого компонента при 25°C^a

Соль	Растворитель	S, моль/100 моль	Состав равновесной твердой фазы	Мотив структуры	Ссылка
CuCl ₂	ДМСО	0.97	{CuCl ₂ (DMSO) ₂ } _n	Полимер	[34]
	Диметилацетамид	25.40	CuCl ₂ ·DMA	– ^b	
	ДМФА	9.65	[Cu ₂ Cl ₄ (DMF) ₄]	Островной	[35]
	Вода	10.45	{CuCl ₂ (H ₂ O) ₂ } _n	Островной	
	1,4-Диоксан	0.05	{CuCl ₂ (DX) _{0.7} } _n	Полимер	[36]
CuBr ₂	ТГФ	0.50	CuCl ₂ ·0.8THF	– ^b	
	ДМСО	1.96	CuBr ₂ ·3DMSO	Островной	[37]
	ДМФА	20.40	CuBr ₂ ·3DMF	– ^b	
	1,4-Диоксан	0.23	CuBr ₂ ·2DX	– ^b	
NiCl ₂	ТГФ	1.10	CuBr ₂ ·THF	– ^b	
	ДМСО	3.54	[Ni(DMSO) ₆][NiCl ₄]	Островной	[38]
	Диметилацетамид	10.14	[Ni(DMA) ₆][NiCl ₄]	Островной	[27]
	ДМФА	2.80	[Ni(DMF) ₆][NiCl ₄]	Островной	[39]
CoCl ₂	Вода	9.08	[Ni(H ₂ O) ₆]Cl ₂	Островной	
	1,4-Диоксан	0.00	NiCl ₂ ·DX	– ^b	
CoBr ₂	ДМСО	0.53	[Co(DMSO) ₆][CoCl ₄]	Островной	[40]
	ДМФА	14.90	[Co(DMF) ₆][Co(DMF)Cl ₃] ₂	Островной	[41]
CdCl ₂	ДМСО	0.90	CoBr ₂ ·3DMSO	– ^b	
	ДМФА	4.10	CoBr ₂ ·8.3DMF	– ^b	
CdBr ₂	ДМСО	21.90	{CdCl ₂ (DMSO) _{1.4} } _n	Полимер	[42]
	Диметилацетамид	1.80	CdCl ₂ ·DMA	– ^b	
	ДМФА	0.40	{CdCl ₂ (DMF) ₂ } _n	Полимер	[43]
	Вода	13.30	{CdCl ₂ (H ₂ O) ₄ } _n	Полимер	
	1,4-Диоксан	0.00	{CdCl ₂ (DX)} _n	Полимер	[44]
CdI ₂	ДМСО	22.70	[Cd(DMSO) ₆][CdBr ₄]	Островной	[42]
	Диметилацетамид	26.20	{CdBr ₂ (DMA)} _n	Полимер	[18]
	ДМФА	23.00	{CdBr ₂ (DMF)} _n	Полимер	[18]
	Вода	7.60	{CdBr ₂ (H ₂ O) ₄ } _n	Полимер	
	1,4-Диоксан	0.00	{CdBr ₂ (DX)} _n	Полимер	[45]
CdI ₂	ДМСО	20.10	[Cd(DMSO) ₆][CdI ₄]	Островной	[46]
	Диметилацетамид	30.20	[Cd(DMA) ₆][Cd ₂ I ₆]	Островной	[47]
	ДМФА	30.90	[Cd(DMF) ₆][Cd ₂ I ₆]	Островной	[18]
	1,4-Диоксан	0.00	{CdI ₂ (DX)} _n	Полимер	[48]

^a Термин «островной» здесь и далее означает наличие отдельных пар комплексный катион–комплексный анион в составе сольвата.

^b Не установлено.

дуальный солевой компонент. В табл. 3 сведены данные о строении сольватов, кристаллизующихся в исследованных бинарных системах.

Сульфаты никеля и кадмия не образуют кристаллосольватов, за исключением кристаллогидратов составов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot 8.3\text{H}_2\text{O}$. Сульфат меди, кроме кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образует также сольват с диметилсульфоксидом $\text{CuSO}_4 \cdot \text{DMSO}$. Растворимости этих солей в органических растворителях практически равны нулю, что, вероятно, вызвано низкой диэлектрической проницаемостью этих растворителей, ограничивающими растворимость сульфатов, как соединений с ионным типом связи; соответственно, обратное наблюдается для бинарных систем соль–вода.

Все сольваты, кристаллизующиеся в представленных бинарных системах, можно разделить на два типа согласно мотиву их структуры: сольваты полимерного строения и островного. Для изученных тройных систем характерно сохранение во всей области составов структурного мотива сольватов, кристаллизующихся в бинарных подсистемах.

Наиболее правомочно сравнение растворимости можно проводить в случае одинакового строения твердой фазы, под которым мы понимаем не кристаллохимическую идентичность, а выполнение следующих требований: одинаковое координационное число катиона, одноименный донорный атом молекул лиганда, через который осуществляется координационная связь, однотипное строение аниона (рис. 3).

Примером таких соединений являются сольваты $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$ и $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$, отличающиеся составом аниона. Следовательно, разница в растворимости этих соединений в диметилсульфоксиде определяется именно анионом. Согласно теории ЖМКО в паре комплексов CdI_4^{2-} и CdBr_4^{2-} большую устойчивость следует ожидать в первом случае, так как взаимодействие между ионом кадмия и более мягким иодид-ионом выгоднее, чем между ионом кадмия и менее мягким бромид-ионом. Таким образом, при условии подобного строения аниона, менее растворимым должен быть сольват с анионом состава $[\text{CdI}_4]^{2-}$. Из табл. 3 видно, что этот подход оправдывает себя, и соединение $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdI}_4]$ действительно обладает меньшей растворимостью, чем соединение $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$. Аналогичный

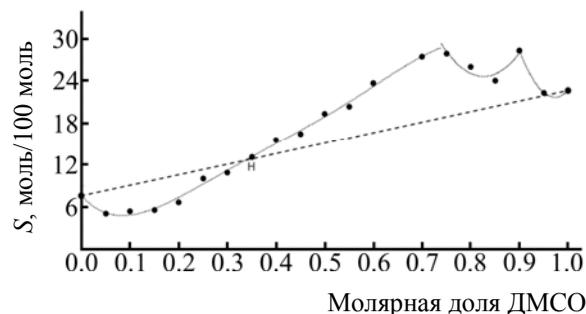


Рис. 4. Диаграмма растворимости бромида кадмия в системе ДМСО–вода.

эффект наблюдается и для сольватов хлорида и бромида кобальта с DMSO. Для сольватов $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ и $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{Cd}_2\text{I}_6]$ такой порядок рассуждений приводит к аналогичному заключению, единственное отличие заключается в том, что разница в растворимости между этими соединениями определяется различием состава катионов. Так как донорное число диметилацетамида больше, чем у ДМФА, можно сделать вывод, что сольват с диметилацетамидом будет обладать меньшей растворимостью за счет образования более прочных связей металл–амид. Это рассуждение также находит свое подтверждение в экспериментальных данных: концентрация насыщенного раствора иодида кадмия в диметилацетамиде меньше, чем в ДМФА. Анализ связи между растворимостью хлорида никеля в ДМСО, диметилацетамиде и ДМФА и донорной способностью лигандов показывает, что корреляции между ними не наблюдается, и, хотя растворимость NiCl_2 в менее донорном диметилацетамиде выше, чем для диметилсульфоксида, растворимость сольвата $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{NiCl}_4]$ имеет аномально низкое значение. Не выполняется такая корреляция и для систем хлорид и бромид кобальта–диметилацетамид и ДМФА, в которых кристаллизуются сольваты предположительно подобного строения $[\text{Co}(\text{амид})_6][\text{Co}(\text{амид})\text{Cl}_3]_2$ (данных для бромида кобальта нет).

Влияние межмолекулярных взаимодействий в бинарном растворителе на растворимость солевого компонента. Для некоторых систем было отмечено соответствие особых точек на изотермах растворимости и на диаграммах теплот образования бинарного растворителя. Эти особые точки можно выявить, если совместить изотерму и линию аддитивной растворимости. К примеру, для системы CdBr_2 –ДМСО– H_2O пересечение такой гипотетической и реальной изотерм происходит в

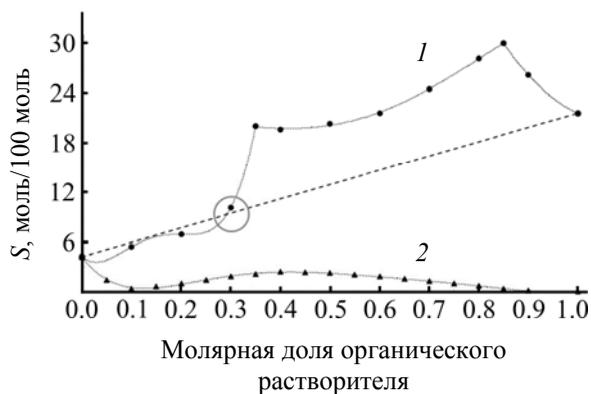


Рис. 5. Диаграммы растворимости иодида кадмия в системах ДМСО–вода (1) и 1,4-диоксан–вода (2).

области около 0.35 мол. доли диметилсульфоксида (рис. 4, точка Н), в которой, согласно данным [49, 50], обнаруживается самая устойчивая форма межмолекулярных ассоциатов состава $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также минимум избыточной энтальпии смешения растворителей.

Из диаграммы видно, что до точки Н наблюдается отклонение от линии аддитивной растворимости в сторону меньших значений концентрации соли, после точки пересечения линий – повышение растворимости. Вероятно, высаливание бромида кадмия на первом участке связано с повышенным содержанием в этой области несвязанной с диметилсульфоксидом воды, в которой растворимость соли ниже, чем в органическом растворителе. За точкой Н наблюдается всаливание бромида кадмия, так как доминирующей молекулярной формой в растворе становятся ассоциаты из молекул ДМСО, связанных с меньшим числом молекул воды. Это увеличивает сольватирующую способность ДМСО и повышает растворимость соли, приближая ее к значениям растворимости в чистом органическом растворителе, из которого кристаллизуется сольват островного мотива структуры $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{CdBr}_4]$, растворимость которого больше, чем полимерного $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$.

В системе $\text{CdBr}_2\text{--H}_2\text{O}$ –диоксан наблюдается резкое уменьшение растворимости при небольшом добавлении диоксана к насыщенному раствору бромида кадмия в воде: резкое падение растворимости соли с 7.6 моль/100 моль до 0.16 моль/100 моль происходит уже при 0.05 мол. доли 1,4-диоксана. При варьировании состава бинарного растворителя в системе происходит последовательная смена состава равновесных

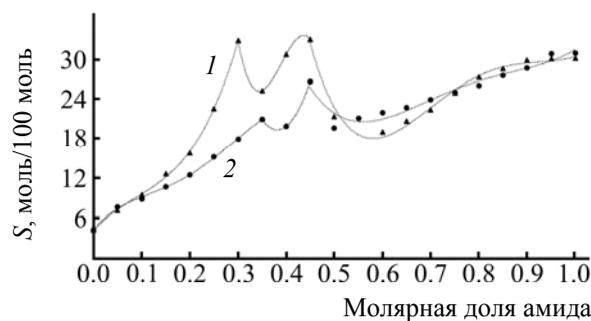


Рис. 6. Диаграммы растворимости иодида кадмия в системах амид–вода. 1 – диметилацетамид, 2 – ДМФА (2).

твердых фаз, точки смены состава твердой фазы находятся в областях содержания 1,4-диоксана с мольной долей 0.45 и 0.9. Эти особые точки изотермы соответствуют структурным изменениям смешанного растворителя [51, 52] для системы 1,4-диоксан–вода.

Диаграммы растворимости иодида кадмия в четырех водно-органических растворителях приведены на рис. 5 и 6. В трех системах из четырех (кроме CdI_2 –диоксан– H_2O) растворимость лежит выше аддитивных значений, локальные максимумы на изотермах приближены к точкам эвтоник. В системе с 1,4-диоксаном наблюдается высаливание соли в виде сольвата $\{\text{CdI}_2(\text{DX})\}_n$ во всем диапазоне составов смешанного растворителя. Локальный максимум на изотерме в области $x_{\text{DX}} = 0.4$ не является точкой смены твердой фазы, и скорее связан со структурными изменениями бинарного растворителя, позволяющими минимизировать энергетические затраты при образовании раствора.

Действительно, как было отмечено в ряде работ по исследованию смеси диоксан–вода в этой области составов смешанного растворителя наблюдается изменение доминирующих форм молекулярных ассоциатов. В области $x_{\text{DX}} = 0.5$ энтальпия смешения растворителей равна нулю [52], что свидетельствует о максимальной деструктурированности смешанного растворителя и может являться причиной повышения растворимости. Вторая половина изотермы прилегает к линии аддитивной растворимости.

Растворимость иодида кадмия в смеси вода–ДМСО изменяется скачкообразно в области $x_{\text{DMSO}} = 0.3$, где резко увеличивается отклонение изотермы

Таблица 4. Области кристаллизации сольватов в тройных системах, содержащих бинарный органический растворитель

Тройная система	Область изотермы	Состав сольвата
NiCl ₂ –ДМСО–диметилацетамид	0 < x _{DMA} < 0.9 x _{DMA} = 1	[Ni(DMSO) ₆][NiCl ₄] [Ni(DMA) ₆][NiCl ₄]
NiCl ₂ –ДМСО–диоксан	0 < x _{DX} < 0.9 x _{DX} = 1	[Ni(DMSO) ₆][NiCl ₄] NiCl ₂ (DX)
CuCl ₂ –ДМСО–диметилацетамид	0 < x _{DMA} < 0.9 0.95 < x _{DMA} < 1	{CuCl ₂ (DMSO) ₂ } _n CuCl ₂ (DMA)
CuCl ₂ –ДМСО–диоксан	0 < x _{DX} < 0.9 0.95 < x _{DX} < 1	{CuCl ₂ (DMSO) ₂ } _n {CuCl ₂ (DX) _{0.7} } _n
CuCl ₂ –диметилацетамид–диоксан	0 < x _{DX} < 0.9 0.95 < x _{DX} < 1	CuCl ₂ (DMA) {CuCl ₂ (DX) _{0.7} } _n

растворимости от аддитивной. В этой области (отмечена на рис. 5) обнаруживается самая устойчивая форма межмолекулярных ассоциатов состава DMSO·2H₂O. Из диаграммы видно, что до этой области наблюдается совпадение положения экспериментально полученных значений растворимости и линии аддитивной растворимости, при ее переходе растворимость повышается.

Тройные системы соль–бинарный органический растворитель. Естественным продолжением исследования тройных систем, содержащих бинарный растворитель, молекулы которого имеют донорный атом одной природы (кислород-донорные растворители), является исследование систем соль – бинарный органический растворитель. Были исследованы системы, содержащие хлориды меди и никеля в смесях ДМСО–диметилацетамид, ДМСО–диоксан и диметилацетамид–диоксан (последняя только для хлорида меди [17]). Найденная для водно-органических систем связь донорного числа растворителя и протяженности областей кристаллизации, а именно большая протяженность полей кристаллизации сольватов, содержащих более донорный растворитель (табл. 4), выполняется и для этих систем.

Результаты, полученные для систем с хлоридом никеля оказались неожиданными. Предполагалось, что подобие строения сольватов хлорида никеля и иодида кадмия в диметилсульфоксиде ([Cd(DMSO)₆][CdI₄], [Ni(DMSO)₆][NiCl₄]) и диметилацетамиде ([Cd(DMA)₆][Cd₂I₆], [Ni(DMA)₆][NiCl₄]) позволит провести параллель между этими соединениями, и в тройных системах для обеих солей с одинаковым бинарным растворителем ДМСО–диметил-

ацетамид будет иметься сходство. Все четыре сольвата содержат в своем составе комплексный катион, в котором комплексообразующий ион металла имеет октаэдрическое окружение молекул растворителя. Однако в то время как для иодида кадмия в этом смешанном растворителе наблюдается образование смешаннолигандных сольватов, в составе которых изменяется состав катиона [Cd(DMSO)_{6-n}(DMA)_n]²⁺, и образуются сольваты со значением n = 2, 4, в системе NiCl₂–ДМСО–диметилацетамид не происходит образование сольватов смешанного состава. Во всей области составов смешанного растворителя кристаллизуется сольват, содержащий более донорный растворитель [Ni(DMSO)₆][NiCl₄]. Растворимости солей в бинарных органических растворителях находятся ниже линии аддитивной растворимости, что также можно связать с понижением диэлектрической проницаемости среды при образовании смешанного растворителя, что понижает растворимость хлоридов меди и никеля, как солей с большим вкладом электростатического взаимодействия в межатомную связь.

Растворимость в тройных системах, содержащих два растворителя и солевой компонент, имеет связь со свойствами бинарного растворителя (диэлектрическая проницаемость), свойствами солевого компонента (природа кристаллической решетки), и со структурным типом сольватов. Доминирующее влияние только одного фактора наблюдается лишь в отдельных случаях, а в общем случае каждая тройная система может быть охарактеризована только с учетом влияния всех указанных факторов. Структурный мотив

кристаллосольватом определяется относительной мягкостью ионов: образование сольватов с островным мотивом структуры происходит преимущественно в системах, образованных парами либо мягких, либо жестких ионов (иодид кадмия, хлорид никеля, хлорид кобальта), независимо от донорной способности растворителя. Наблюдается тождественность структурного типа сольватов, кристаллизующихся в тройных и бинарных системах.

Авторы выражают благодарность Г.Л. Старовой (Санкт-Петербургский государственный университет), Н.А. Цырульникову и А.А. Тихомировой (Государственный университет Боулинг Грин) за помощь в получении и интерпретации ряда результатов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00636) с использованием оборудования Ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лященко А.К.* // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. С. 93.
2. *Давидьян А.Г.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2014. 19 с.
3. *Rook R., Dost S.* // Int. J. Eng. Sci. 2007. Vol. 45. N 1. P. 75. doi 10.1016/j.ijengsci.2006.09.004
4. *Vito S., Ifti M., Malollari I.* // J. Environ. Protect. Ecol. 2011. Vol. 12. N 2. P. 752.
5. *Krakoviak J., Lundberg D., Persson I.* // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. N 18. P. 9598. doi 10.1021/ic300202f
6. *Persson I., Lyczko K., Lundberg D., Eriksson L., Placzek A.* // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 3. P. 1058. doi 10.1021/ic1017714
7. *D'Angelo P., Migliorati V., Guidoni L.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 9. P. 4224. doi 10.1021/ic9025574
8. *Eklund L., Hofer T.S., Persson I.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 4. P. 1816. doi 10.1039/C4DT02580F
9. *Bajnóczi E.G., Czeglédi E., Kuzmann E., Homonnay Z., Bálint S., Dombi G., Forgo P., Berkesi O., Pálinkó I., Peintler G., Sipos P., Persson I.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. N 48. P. 17971. doi 10.1039/C4DT02706J
10. *Marcus Y.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39. N 10. P. 1338. doi 10.1016/j.jct.2007.04.003
11. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991. N 9. P. 2265. doi 10.1039/DT9910002265
12. *Marcus Y.* // J. Solution Chem. 2007. Vol. 36. N 11–12. P. 1385. doi 10.1007/s10953-007-9196-4
13. *Tanaka F., Kawasaki Y., Yamashita S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1988. Vol. 84. N 4. P. 1083. doi 10.1039/F19888401083
14. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. Vol. 85. N 9. P. 3019. doi 10.1039/F19898503019
15. *Li L., Wang S., Chen T., Sun Z., Luo J., Hong M.* // Cryst. Growth Des. 2012. Vol. 12. N 8. P. 4109. doi 10.1021/cg300
16. *Sreekumar T. K., Kalidas C.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 1. P. 102. doi 10.1002/bbpc.19940980114
17. *Богачев Н.А., Любичев Д.А., Старова Г.Л., Никольский А.Б., Скрипкин М.Ю.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 529; *Bogachev N.A., Lyubichev D.A., Starova G.L., Nikolskii A.B., Skripkin M.Y.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 617. doi 10.1134/S1070363218040011
18. *Богачев Н.А., Старова Г.Л., Разживин А.В., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 3; *Bogachev N.A., Starova G.L., Razzhivin A.V., Skripkin M.Y., Nikolskii A.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 1. doi 10.1134/S1070363218010012
19. *Богачев Н.А., Цырульников Н.А., Старова Г.Л., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1926; *Bogachev N.A., Tsyruльников N.A., Starova G.L., Skripkin M.Y., Nikolskii A.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 11. P. 2748. doi 10.1134/S1070363217110378
20. *Богачев Н.А., Цырульников Н.А., Горбунов А.О., Никольский А.Б., Скрипкин М.Ю., Бурков К.А.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1761; *Bogachev N.A., Tsyruльников N.A., Gorbunov A.O., Nikolskii A.B., Skripkin M.Y., Burkov K.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2405. doi 10.1134/S1070363216110013
21. *Горбунов А.О., Цырульников Н.А., Тихомирова А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б., Пестова О.Н.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 581; *Gorbunov A.O., Tsyru'nikov N.A., Tikhomirova A.A., Bogachev N.A., Skripkin M.Y., Nikolskii A.B., Pestova O.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 4. P. 771. doi 10.1134/S1070363216040022
22. *Богачев Н.А., Горбунов А.О., Никольский А.Б., Скрипкин М.Ю.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 1057; *Bogachev N.A., Gorbunov A.O., Nikolskii A.B., Skripkin M.Y.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 7. P. 1539. doi 10.1134/S107036321607001X

23. Богачев Н.А., Горбунов А.О., Тихомирова А.А., Пушихина О.С., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 1765; *Vogachev N.A., Gorbunov A.O., Tikhomirova A.A., Pushikhina O.S., Skripkin M.Y., Nikol'skii A.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N. 11. P. 2509. doi 10.1134/S107036321511002X
24. Кочемировский В.А., Скрипкин М.Ю., Тверьянович И.С., Мереценко А.С., Горбунов А.О., Панов М.С., Сафонов С.В. // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 10. С. 1059; *Kochemirovskiy V.A., Skripkin M.Y., Tveryanovich I.S., Mereshchenko A.S., Gorbunov A.O., Panov M.S., Safonov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N 10. P. 1059. doi 10.1070/RCR4535
25. Горбунов А.О., Спектор К.К., Скрипкин М.Ю., Цырульников Н.А. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 885; *Gorbunov A.O., Spektor K.K., Skripkin M.Y., Tsyruльников N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 6. P. 1053. doi 10.1134/S1070363212060023
26. Степакова Л.В., Скрипкин М.Ю., Корнеева В.В., Григорьев Я.М., Бурков К.А. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 881; *Stepakova L.V., Skripkin M.Y., Korneeva V.V., Grigoriev Y.M., Burkov K.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 6. P. 1053. doi 10.1134/S1070363209060012
27. Богачев Н.А., Цырульников Н.А., Макарова А.А., Толмачев М.В., Старова Г.Л., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 5. С. 659. doi 10.1134/S0044460X19050019
28. *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. N 22. P. 3533. doi 10.1021/ja00905a001
29. *Marcus Y.* // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. N 16. P. 4422. doi 10.1021/j100300a044
30. *Marcus Y.* // Isr. J. Chem. 1972. Vol. 10. N 3. P. 659. doi 10.1002/ijch.197200065
31. *Gutmann V.* // Coord. Chem. Rev. 1976. Vol. 18. N 2. P. 225. doi 10.1016/S0010-8545(00)82045-7
32. *Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J.* // CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
33. Горбунов А.О. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2017. 19 с.
34. *Ravindran K., Drumheller J.E.* // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 104. N 107. P. 833. doi 10.1016/0304-8853(92)90382-X
35. *Suzuki H., Fukushima N., Ishiguro S.* // Acta Cryst. (C). 1991. Vol. 47. N 9. P. 1838. doi 10.1107/S0108270191002937
36. Старова Г.Л., Спектор К.К., Скрипкин М.Ю. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 1428; *Starova G.L., Spektor K.K., Skripkin M.Yu.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 9. P. 1768. doi 10.1134/S1070363211090052
37. Спектор К.К., Старова Г.Л., Скрипкин М.Ю., Степакова Л.В. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 1432; *Spektor K.K., Starova G.L., Skripkin M.Yu., Stepakova L.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 9. P. 1772. doi 10.1134/S1070363211090064
38. *Bobicz D., Kristiansson O., Persson I.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. N 22. P. 4201–4205. doi 10.1039/b204128f
39. *Hay R.W., Albedyhl S., Lightfoot P.* // Trans. Met. Chem. 1998. Vol. 23. N 3. P. 257. doi 10.1023/A:1015744413792
40. *Ciccarese A., Clemente D.A., Marzotto A., Valle G.* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1993. Vol. 23. N 3. P. 223. doi 10.1007/BF01190050
41. *Filatov A.S., Anderson J.S.* // CSD Commun. 2015. doi 10.5517/cc1k4fpt
42. *Nieuwenhuyzen M., Wilkins C.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. N 18. P. 2673. doi 10.1039/DT9930002673
43. *De Oliveira O.A., Chagas P., Airoidi C.* // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22. N 1. P. 136. doi 10.1021/ic00143a030
44. *Wang J.-Q., Du R.-J., Wang W., Luan C.-J., Guo C.* // Acta Cryst. (E). 2010. Vol. 66. P. m1682. doi 10.1107/S1600536810048634
45. *Barnes J.C., Sesay L.J.* // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1977. Vol. 13. N 3–4. P. 153. doi 10.1016/0020-1650(77)80085-8
46. *Nieuwenhuyzen M., Wen H., Wilkins C.J.* // Z. anorg. allg. Chem. 1992. Vol. 615. N 9. P. 143. doi 10.1002/zaac.19926150929
47. *Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Kuzovlev A.S., Albov D.V., Golubev D.V., Chernyshev V.V.* // Polyhedron. 2014. Vol. 69. P. 68. doi 10.1016/j.poly.2013.11.024
48. *Ahuja I.S., Rastogi P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31. N 11. P. 3690. doi 10.1016/0022-1902(69)80365-9
49. *Checoni R.F., Volpe P.L.O.* // J. Solution Chem. 2010. Vol. 39. N 2. P. 259. doi 10.1007/s10953-010-9500-6
50. *Lotze S., Groot C.C.M., Vennehaug C., Bakker H.J.* // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 16. P. 5228. doi 10.1021/jp512703w
51. *Guang Y., Masaaki W., Toshiyuki T.* // J. Mol. Liq. 2001. Vol. 94. N 3. P. 273. doi 10.1016/S0167-7322(01)00275-6
52. *Suzuki T., Fujisawa M., Takagi S., Kimura T.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. Vol. 85. N 3. P. 545. doi 10.1007/s10973-006-7658-3

A Solution–Solid Phase Equilibrium in Ternary Systems Containing *d*-Elements Salts and Mixed Oxygen-Donor Solvent

N. A. Bogachev*, A. O. Gorbunov, M. Yu. Skripkin, and A. B. Nikol'skii

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

**e-mail: n.bogachev@spbu.ru*

Received March 20, 2019; revised March 20, 2019; accepted March 23, 2019

The results of the study of ternary systems containing copper, cobalt, nickel and cadmium halides and sulfates in binary aqueous-organic and mixed organic solvents are summarized. The influence of the donor-acceptor properties of the components of the ternary system, the relative dielectric constant of the solvent, and the intermolecular association in the mixed solvent on the salts solubility and the structure of crystalline solvates is analyzed.

Keywords: *d*-elements salts, solubility, ternary systems, competing solvation, crystal solvates, electrolyte solutions