

О понятии координационное соединение и модели строения расплавленных солевых систем с комплексообразованием*

С. В. ВОЛКОВ

*Институт общей и неорганической химии Академии наук УССР,
Киев, СССР*

Поступила в редакцию 10 марта 1976 г.

В работе обсуждается вопрос концепции координационных соединений в расплавленных солях и проблемы их определения. Приводятся характеристики комплексного иона в расплаве, которые могут быть положены в основу для его определения. Разбираются возможности спектроскопических, рентгенографических, магнитных и термодинамических методов исследования для решения избранного вопроса. Обсуждается также вопрос влияния среды на комплексные ионы в расплаве.

The paper deals with the conception of complex compounds in the melts as well as with problems of their determination. The characteristic of a complex ion in the melts, which may be assumed as a basis for its determination, is given. The possibilities of spectroscopic, X-ray diffraction, magnetic, and thermodynamic research methods for solving the formulated question are analyzed. Further the problem of the effect of the medium on the complex ions in the melts is discussed.

Без определения структурных составляющих солевых расплавов и сил, действующих между ними и внутри их, нельзя рассчитывать на их целенаправленное использование в новых отраслях техники либо в уже известных, но в оптимальных режимах.

Уровень развития современной науки ставит перед исследователями, занимающимися проблемами солевых расплавов, задачу выяснения их строения на молекулярном и электронном уровнях с применением спектроскопических, радиоспектроскопических, диффракционных, магнитных методов исследования и современной теории химического строения.

Наибольшее распространение в технике имеют смеси расплавленных солей (растворы солей магния, алюминия, титана, циркония, хрома и многих других металлов в солях, чаще всего, щелочных и щелочноземельных металлов), обеспечивающие оптимальные режимы проведения технологических процессов.

В этих случаях анализ многочисленных физико-химических свойств указан-

* Доклад прочитан на 1-ой конференции социалистических стран по химии и электрохимии расплавленных солей, Смоленце 24—26 ноября 1975 г.

ных смесей приводит к концепции существования в них координационных соединений — комплексных ионов. Однако следует отметить, что факт существования и сама концепция комплексных ионов в расплавленных солях не всеми принимается безоговорочно, а главное «употребляется так свободно и с такими большими различными смыслами в описании поведения раствора расплавленных солей, что ее понятие становится не ясным» [1].

Кучарский и Фленгас [2] считают, что «концепция комплексных ионов в расплавленных солях совершенно отличается от общепринятых понятий в водных растворах, поскольку, когда относительные концентрации катионов, анионов и растворителя становятся сравнимы, трудно записать реакцию комплексообразования в виде гипотетической схемы $M + Y \rightarrow MY$ ». В свою очередь *Смирнов* с сотр. [3] развивают концепцию образования автокомплексов типа AY_4^{3+} , $3A^+$ применительно к индивидуальным расплавленным галогенидам щелочных металлов (AY). По одним соображениям [2] подобное образование рассматривается как статистический комплексный ион, по модели *Пелтона* [4] автокомплекс во всей области состава, например, систем MY_2-AY (A — щелочной металл) рассматривается как дискретный кинетический ион MY_3^{2-} .

Таким образом, концепция координационного соединения — комплексного иона и проблема его определения в расплавленных солях до сегодняшнего дня открыты для дискуссии. Нельзя считать полными и однозначными такие определения комплексного иона как «группы атомов, для которых силы связывания сильнее сил отталкивания и в которой непосредственные соседи любого атома расположены в определенном порядке, становящемся более беспорядочным по мере увеличения расстояния от центра комплекса» [5]; «группы атомов, в которых один тип ионов образует прочные связи с определенным числом ионов противоположного заряда» [6]; «агрегата, объединенного ковалентными силами» [7]; «структурной единицы, образованной несколькими индивидуальными частицами, которые в процессе диффузии участвуют в одинаковых трансляционных движениях» [8]; «кинетические частицы со временем жизни большим, чем масштаб времени молекулярных колебаний» [9] и пр.

В одних случаях смешиваются понятия структуры жидкости и комплекса, в других — не различаются дискретные комплексные ионы и статистическая предпочтительная координация и во всех случаях — не выделены характерные черты именно дискретного комплексного иона, отличающие его от других возможных структурных образований расплава. Сформулируем наш взгляд на понятие координационное соединение в расплаве.

В работах [10—12] нами приведены следующие характерные черты комплексного иона в расплаве как основы его определения. Дискретное координационное соединение характеризуется обязательным набором трех признаков:

— явлением координации, и именно четко фиксируемым постоянным геометрическим расположением ионов одного сорта вокруг другого иона металла-комплексообразователя;

— специфичностью состава, проявляющейся в несовпадении формальной степени окисления металла-комплексообразователя и координационного числа (к.ч. — число атомов непосредственно связанных с центральным) и заключающейся в заметной перестройке электронных оболочек взаимодействующих ионов с образованием хотя бы частично ковалентной связи;

— временем жизни, превышающим время контакта несвязанных ионов, и в принципе являющейся величиной постоянной, характеризующей термодинамические и кинетические свойства диссоциации.

Приведенное определение позволяет как подчеркнуть наиболее важные и характерные черты дискретных комплексных ионов в расплавах, так и отграничить их от ассоциатов (как частиц, которые при образовании раствора либо не перестраивают электронные оболочки, сохраняя структуру соответствующего индивидуума, либо связываются сугубо кулоновскими силами), от статистических «комплексных» группировок, или предпочтительной координации [как не изолированных групп атомов (ионов), на которые в принципе нельзя распространить понятия о постоянстве их термодинамических или кинетических констант реакций гетеролитической диссоциации].

Рассмотрим идентификацию комплексных ионов в расплавах. Наглядным примером такой идентификации, является идентичность электронных спектров, например, кобальта(II) (рис. 1) в растворе HCl, в расплавленной солевой системе $\text{ANO}_3 + \text{ACl}$ с растворителем ANO_3 , и в индивидуальных хлоридах щелочных металлов — ACl [13, 14], свидетельствующая об образовании во всех случаях одного и того же дискретного комплексного иона CoCl_4^{2-}

Понятно, что для второго примера процесс комплексообразования в расплаве подобен комплексообразованию в любом растворителе (в том числе и HCl) и сводится к вытеснению одного лиганда другим из координационной сферы иона металла. В этом случае дискретный комплексный ион может быть охарактеризован всеми типичными признаками координационных соединений, включая в качестве третьего — доступную измерению неполноту гетеролитической диссоциации (константы устойчивости, нестойкости и пр.). Примерами таких систем являются галогенидные комплексы никеля, кадмия, серебра и других металлов в системах расплавленных нитратов щелочных металлов [15—17] и др.

В третьем случае, где комплексообразование осуществляется в системе без растворителя, в зависимости от соотношения концентраций ионов металла и лиганда могут быть реализованы условия как для образования дискретного комплексного иона максимальной координационной насыщенности (избыток

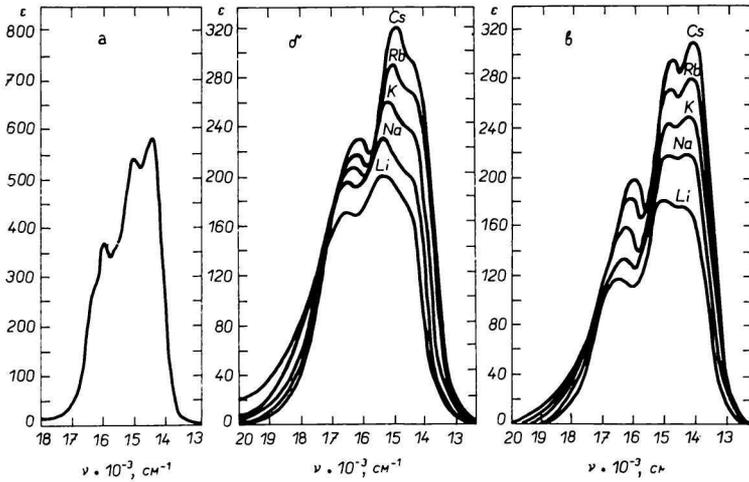


Рис. 1. Фрагменты $d-d$ электронных спектров CoCl_4^{2-} : а) в 12-н HCl при 25°C ; б) в расплавах ANO , —ACl (A — щелочной металл) при $300\text{—}400^\circ\text{C}$; в) в расплавах ACl при $750\text{—}800^\circ\text{C}$.

лиганда, недостаток металла-комплексобразователя), так и для образования структур неустановленного строения (недостаток лиганда, избыток металла-комплексобразователя), включая, вероятно, области искаженных и диссоциирующих комплексов.

В последнее время на основе анализа преимущественно термодинамических свойств были предложены две модели строения расплавленных солевых систем с комплексобразованием: а) модель полного и дискретного автокомплексобразования *Пелтона* [4] и б) модель статистических комплексов, перерождающихся в незакомплексованное ионное состояние, *Кучарского* и *Фленгаса* [2] для комплексов типа MY_4^{2-}

Суть этих моделей наглядно можно представить в виде диаграммы (рис. 2) зависимости относительного количества основных ионных форм расплава от состава.

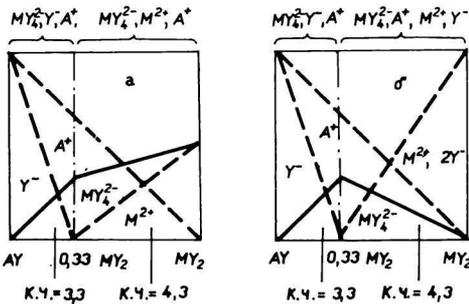


Рис. 2. Диаграммы зависимостей относительного количества основных ионных форм бинарного расплава с комплексобразованием от состава: а) по модели *Пелтона* [4]; б) по модели *Кучарского* и *Фленгаса* [2].

В области состава $0 < x_{\text{MgCl}_2} < 1/3$ (x_{MgCl_2} — мольная доля соли металла-комплексообразователя) предполагается существование комплексных ионов MY_4^{2-} , свободных анионов Y^- и катионов A^+ с той лишь разницей, что

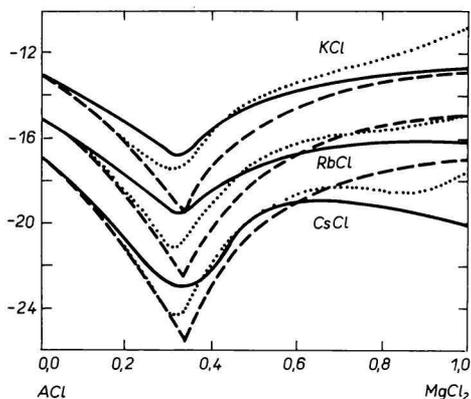


Рис. 3. Параметры взаимодействия ($\lambda = \frac{\Delta H}{x_1 x_2}$) расплавленных солевых систем MgCl_2 — ACl [4].

— Эксперимент; --- модель [4]; модель комплексообразования с частичной диссоциацией.

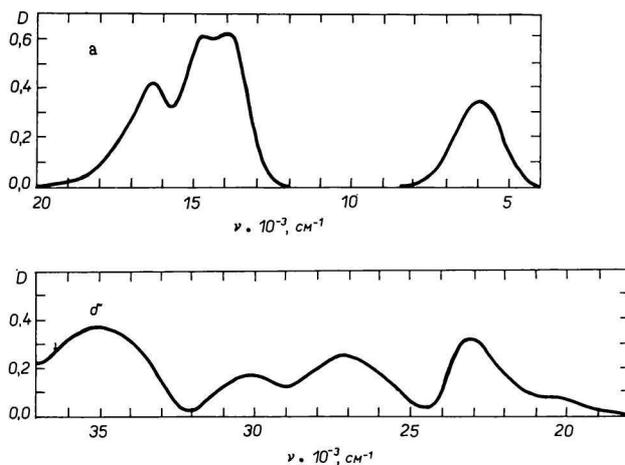


Рис. 4. Электронные спектры поглощения индивидуальных расплавов.

а) CoCl_2 (740 °C) $\rightarrow [\text{CoCl}_4]_{\text{хро}}$; $10 Dq = 3300 \text{ см}^{-1}$; $B = 660 \text{ см}^{-1}$; $\beta = \frac{B}{B_0} = 0,68$

б) MnCl_2 (700 °C) $\rightarrow [\text{MnCl}_4]_{\text{хромифор}}$; $10 Dq = 3400 \text{ см}^{-1}$; $B = 680 \text{ см}^{-1}$; $\beta = \frac{B}{B_0} = 0,71$

в модели а) MY_4^{2-} рассматривается как дискретный кинетический комплексный ион (в том числе во всем интервале концентраций вплоть до индивидуального расплава MY_2), а в модели б) MY_4^{2-} считается статистическим комплексным ионом (также во всем интервале концентраций).

Область состава $1/3 < x_{MY_2} < 1$ вызывает в связи с этим разнообразие интерпретаций: в модели а) считается, что, поскольку индивидуальный расплав MY_2 наполовину состоит из автокомплексов MY_4^{2-} , то и раствор должен содержать увеличивающееся количество дискретных комплексных ионов MY_4^{2-} , а также M^{2+} и A^+ . В модели б) эта область представляется содержащей уменьшающееся до нуля количество статистических комплексных образований MY_4^{2-} и увеличивающееся соответственно число свободных ионов M^{2+} и Y^- .

Между тем анализ имеющихся дифракционных исследований расплавов таких систем [18], их термодинамических [4] и магнитных [19] свойств и наших спектроскопических исследований [10, 11] свидетельствуют о несовершенстве указанных моделей строения расплавленных солевых систем с комплексообразованием.

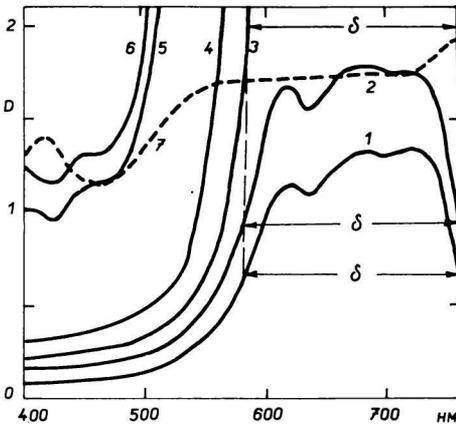


Рис. 5. Фрагменты $d-d$ электронных спектров $CoCl_2$ в расплаве $CoCl_2-RbCl$ при $750^\circ C$ в зависимости от концентрации $CoCl_2$: 1. 0,008 M; 2. 0,012 M; 3. 0,016 M; 4. 0,4 M; 5. 1,2 M; 6. 1,6 M; 7. 3 M.

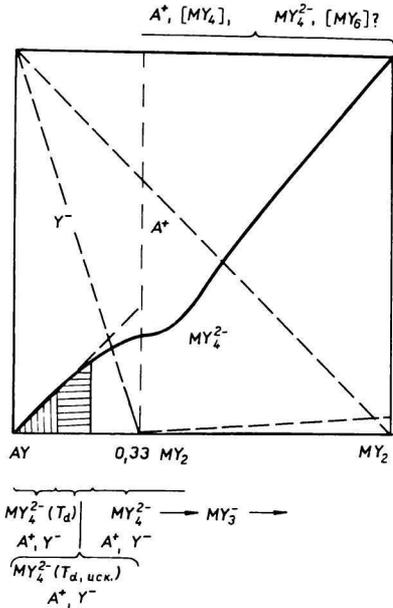


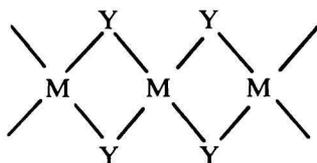
Рис. 6. Диаграмма зависимости относительного количества основных ионных форм бинарного расплава с комплексообразованием от состава по структурным данным.

Основываясь на данных рентгенографии расплавов системы $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ [18], для области состава $x_{\text{CdCl}_2} = 0,315$, $x_{\text{KCl}} = 0,685$ и $x_{\text{CdCl}_2} = 0,67$, $x_{\text{KCl}} = 0,33$ зафиксированы средние к.ч. комплексов кадмия, равные 3,3 и 4,3 соответственно, что говорит о заметной диссоциации комплекса CdCl_4^{2-} в расплаве в первом случае и о незначительном количестве структурных элементов с к.ч. > 4 — во втором. Считая основными структурными частицами расплава в первом случае CdCl_4^{2-} и CdCl_3^- , во втором — CdCl_4^{2-} и квазикристаллический хромофор $[\text{CdCl}_6]$, получим следующие их мольные доли: $x_{\text{CdCl}_4^{2-}} = 0,3$, $x_{\text{CdCl}_3^-} = 0,7$ (1 случай) и $x_{\text{CdCl}_4^{2-}} = 0,85$, $x_{[\text{CdCl}_6]} = 0,15$ (2 случай).

К аналогичному выводу приводит анализ термодинамических свойств, например, энтальпии смешения (ΔH) или параметра взаимодействия ($\lambda = \Delta H / x_1 x_2$) расплава $\text{MgCl}_2\text{—AlCl}$ (рис. 3).

Экспериментальные значения параметра λ , а следовательно и энтальпии смешения в области состава $x_{\text{MgCl}_2} \approx 0,2\text{—}0,4$ более положительны, а в области состава $x_{\text{MgCl}_2} > 0,5$ — более отрицательны, чем рассчитанные по модели Пелтона. Это говорит, с одной стороны о диссоциации иона MgCl_4^{2-} в области $x_{\text{MgCl}_2} \approx 0,2\text{—}0,4$ а с другой — о более выраженном комплексообразовании в области $x_{\text{MgCl}_2} > 0,5$. Для второго случая приходится постулировать образование большего количества комплексов, чем это вытекает из автокомплексной (для индивидуального расплава: $\text{MY}_2 \rightarrow 1/2 \text{MY}_4^{2-} + 1/2 \text{M}^{2+}$) модели.

Для выяснения этого нами получены электронные спектры поглощения индивидуальных расплавленных солей: MnCl_2 , CoCl_2 (рис. 4). Самые спектры и спектроскопические параметры электронного строения [10 Dq — параметр кристаллического поля, B — параметр межэлектронного отталкивания Рака, β -нефелоксетический эффект, характеризующий степень $(1 - \beta)$ ковалентности связи] однозначно свидетельствуют о подавляющем образовании в расплаве структур тетраэдрического типа $[\text{MnCl}_4]$ и $[\text{CoCl}_4]$. Для объяснения образования таких структур логичнее прибегнуть к концепции формирования в расплаве многоядерных кластерных группировок тетраэдрического типа



с мостиковыми Y-лигандами. Такие фрагменты, вероятно, представляют собой «прообразы» структуры индивидуальной соли MY_2 .

Понятно, что в этом случае нельзя описывать эти группировки как дискретные комплексные ионы и на них в принципе не распространяемы понятия о постоянстве их термодинамических или кинетических «констант реакций

гетеролитической диссоциации». Экспериментальные термодинамические и кинетические данные подтверждают это.

Поэтому, хотя такие кластеры и могут характеризоваться двумя первыми признаками координационного соединения, для них не выполняется третий признак дискретных комплексных ионов. Вместо этого для кластерных образований специфичен другой признак: наличие обязательного обменного взаимодействия между металлами: либо непосредственного, либо посредством мостиковых лигандов.

Для выяснения строения комплексных ионов в расплавленных солях в широком интервале концентраций особенно целесообразно применение спектроскопических методов исследования, поскольку получение информации по сложным высокотемпературным жидкостям дифракционными методами крайне затруднительно.

Разработанными нами спектроскопическими (электронные, комбинационного рассеяния, инфракрасные) методами исследования расплавленных солей изучено строение растворов расплавов хлоридов, роданидов, нитратов щелочных металлов, содержащих ионы $3d$ -металлов [10, 11, 14, 20]. Исследование проведено в широкой области энергий ($40\,000\text{—}100\text{ см}^{-1}$): в области $d\text{—}d$ электронных переходов ионов металлов, возмущенных полями лигандов; в области колебательных частот донорных лигандов, возмущенных ионами металлов; и в области колебаний связей металл—лиганды. В бинарных солевых системах $A\text{Y—MY}_2$ продемонстрировано образование комплексных ионов хрома(II), марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II): хлоридных — $M\text{Cl}_4^{2-}$, роданидных — $M(\text{NCS})_4^{2-}$, $M(\text{NCS})_6^{4-}$ и нитратных — $M(\text{NO}_3)_4^{2-}$

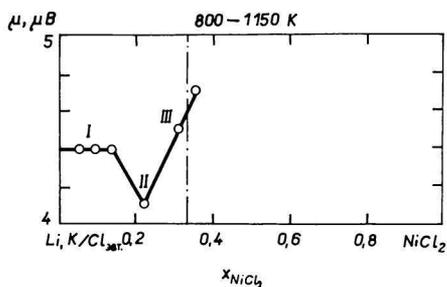
Для иллюстрации на рис. 5 приведен фрагмент $d\text{—}d$ электронных спектров CoCl_2 при различных концентрациях в расплаве RbCl при 740°C .

На основе спектроскопических, дифракционных, термодинамических и других характеристик нами предложена (на примере систем $A\text{Y—MY}_2$ с образованием комплекса MY_4^{2-}) [10, 11, 21] следующая модель строения расплавленных солевых систем с комплексообразованием (рис. 6).

Область $0 < x_{\text{MY}_2} \leq 0,1$ рассматривается как содержащая, помимо некоординированных ионов Y^- и катионов A^+ , дискретные неискаженные сферическими полями внешнесферных катионов A^+ комплексы максимальной координационной насыщенности тетраэдрического типа MY_4^{2-} . Об этом могут свидетельствовать, например, постоянство коэффициентов активности ионов и справедливость закона Нернста [22]; подчинение спектров поглощения (рис. 5, спектры 1—4) закону Ламберта—Бугера—Бэра (см. [23]); постоянство полуширин полос поглощения (рис. 5, $\delta = \text{const}$), что говорит о неизменности симметрии комплекса, и другие характеристики.

В области $0,1 \leq x_{\text{MY}_2} \leq 0,33$ по электронным спектрам фиксируются вначале искаженные тетраэдрические дискретные комплексные ионы максимальной

Рис. 7. Зависимость магнитного момента (μ) Ni(II) в расплаве Li, K/Cl_{эвтектике} от состава [19].



координационной насыщенности MY_4^{2-} (рис. 5; спектры 5, 6 не подчиняющиеся закону Ламберта—Бугера—Бэра и постоянству полуширин полос), а затем и продукты диссоциации (рис. 5, спектр 7). Это же отмечалось по данным рентгенографии [18] и энтальпии смешения (рис. 3). Такое поведение обусловлено тем, что по мере повышения концентрации комплексов перестают обеспечиваться условия их полной изоляции достаточно сферическим полем внешнесферных катионов. Возникающее асимметричное окружение комплекса MY_4^{2-} внешнесферными катионами A^+ приводит сначала к его искажению, а затем и диссоциации. Только так можно объяснить процесс диссоциации в системах без пересольватации.

Модель строения расплавов в области $0,33 \leq x_{MY_2} < 1$ исходит из представлений преимущественных для этих условий структурных образований: в основном статистических группировок кластерного вида с тетраэдрической координацией ячейки и, вероятно, незначительного количества флуктуационно-дискретных ионов MY_4^{2-} и квазикристаллических фрагментов.

Для подтверждения предложенной модели интересно привести дополнительные и независимые измерения какого-либо структурно чувствительного свойства. На рис. 7 приведена зависимость магнитного момента (μ) иона никеля(II) в эвтектике расплава LiCl—KCl от состава [19]. Значение и постоянство $\mu = 4,4 \muВ$ при $0 < x_{NiCl_2} \leq 0,136$ (рис. 7; I) однозначно свидетельствует о фиксации неискаженного тетраэдрического комплекса $NiCl_4^{2-}$ в этой области.

Понижение μ в области $0,136 \leq x_{NiCl_2} \leq 0,3$ (II) логично объясняется искажением комплекса $NiCl_4^{2-}$ в результате асимметричного внешнесферного окружения катионами A^+ . В искаженном комплексе $NiCl_4^{2-}$ снимается вырождение основного ${}^3T_1(F)$ состояния, в силу чего становится возможным орбитальный вклад только второго порядка и в результате занижаются значения магнитных моментов. При $x_{NiCl_2} \geq 0,3$ (III) отмечено непостоянство значения μ , что подтверждает неприменимость третьего признака координационного соединения к частицам, существующим при этом составе, и свидетельствует, скорее, о наличии существенного взаимодействия между магнитными частицами, объединенными в кластеры.

Особый интерес в расплавленных солевых системах с образованием комплексов вызывает проблема влияния на последние внешнихферных катионов A^+ . В расплавленных солях реализуются группировки $[MY_m^{n-m}, xA^+]$, принципиально отличающиеся от «обычных» внешнихферных комплексов $[ML_m^{n+}, Y^-]$ своим строением (в первом случае комплексный анион в окружении большого числа внешнихферных катионов) и существованием сильного взаимодействия между MY_m^{n-m} и xA^+ из-за их непосредственного контакта (т.е. конкуренции между M^{n+} и A^+ за распределение лигандов).

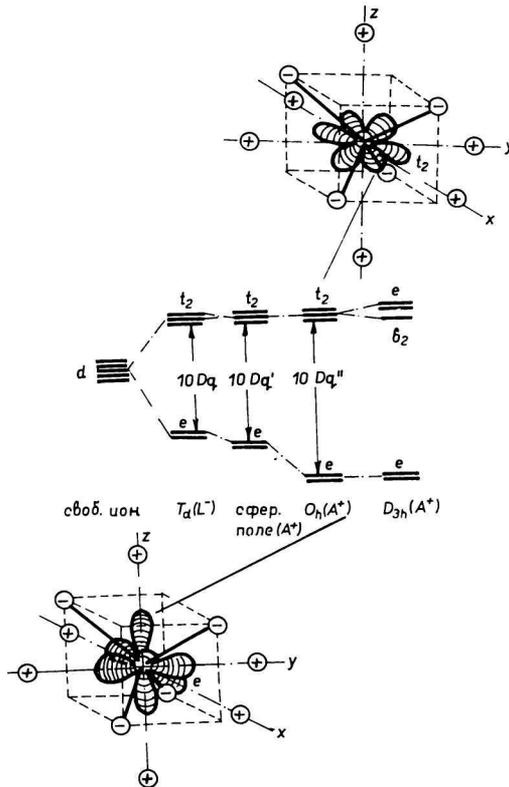


Рис. 8. Диаграмма влияния полей внешнихферных катионов различной симметрии на расщепление $d-d$ подуровней тетраэдрического комплекса MY_4^{2-}

В разбавленных расплавах внешнихферное окружение комплексов весьма сферично и симметрично, о чем говорят как приведенные выше данные, так и результаты, например, исследований ИК спектров ионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и др. в расплавах хлоридов щелочных металлов [24]. По мере повыше-

Таблица 1

Преимущественный тип координации ионов 3*d*-металлов в расплавленных хлоридах [10]

Ион	Тетраэдрический тип	Искаженные или равновесные типы	Октаэдрический тип
Cr ²⁺	Li, K/Cl, CsCl		AlCl ₃
Mn ²⁺	Li, K/Cl, CsCl, Cs ₂ ZnCl ₄		AlCl ₃ , CsCdCl ₃
Fe ²⁺	Li, K/Cl, CsCl		AlCl ₃ , SnCl ₂
Co ²⁺	Li, K/Cl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl ₂ , CdCl ₂ , PbCl ₂ , BiCl ₃ , SnCl ₂ , Cs ₂ ZnCl ₄ , ZnCl ₂ —AlCl ₃ , Li, K/NO ₃ + + ACl (A — щелочной металл)	LiCl, ZnCl ₂ , SnCl ₂ (искаж. T _d) HgCl ₂ , AlCl ₃ +KCl (искаж. O _h)	AlCl ₃ , GaCl ₃ , AlCl ₃ + + ZnCl ₂ , KCl—AlCl ₃ (до 42 мол.% KCl)
Ni ²⁺	Li, K/Cl, KCl, RbCl, CsCl, Cs ₂ ZnCl ₄ ; Li, K/NO ₃ +ACl	Li, K/Cl, LiCl, NaCl, CsCl (> 20 мол.% NiCl ₂), CsCl—ZnCl ₂ , KCl—ZnCl ₂ , KCl—MgCl ₂ , MgCl ₂ (O _h ⇌ T _d)	AlCl ₃ , PbCl ₂ , SnCl ₂ , KMgCl ₃ , Cs ₂ ZnCl ₄
Cu ²⁺	Li, K/Cl, Cs ₂ ZnCl ₄ , Li, K/NO ₃ +CsCl		AlCl ₃

ния концентрации комплексов сферичность и симметричность внешнесферного окружения нарушаются из-за недостатка ионов A⁺, Y⁻, выступающих в качестве растворителя, и неполной изоляции комплексов друг от друга. Так известно, что в твердых соединениях A₂CoCl₄, A₂NiCl₄, A₂CuCl₄ внутренний тетраэдр MCl₄²⁻ окружен пятью катионами A⁺, образующими внешнюю тригональную бипирамиду [25].

Влияние внешнесферных катионов на электронное и геометрическое строение комплексов в конденсированных фазах (расплавах, кристаллах, концентрированных растворах) обсуждено нами как в рамках теории кристаллического поля (ТКП) [10, 26, 27], так и метода молекулярных орбиталей [10, 26], в том числе в предложенном варианте ЛКМО [28].

Отличие от обычных поляризационных подходов к фоновым партнерам, учет и симметрии внешнесферного окружения позволяет не только объяснить, но и предсказать их влияние на строение внутреннего полиэдра, т.е. продемонстрировать зависимость строения комплекса не только от иона металла и лиганда, но и от второй координационной сферы.

Так на рис. 8 приведено известное расщепление *d*-орбиталей в тетраэдрическом поле (10 *Dq*). Внешнесферное октаэдрическое окружение катионами A⁺ (O_h⁺) внутреннего тетраэдра MY₄²⁻ приведет только к большему расщеплению *d*-орбиталей (10 *Dq*"), а асимметричное внешнесферное окружение (например, тригонально-бипирамидальное — D_{3h}) сопровождается понижением симметрии тетраэдрического комплекса MY₄²⁻, снятием вырождения *t*₂ — орбиталей и появлением в результате этого уширенных полос *d*—*d*

электронных спектров (рис. 5, спектры 5, 6). Помимо рассмотренного случая внешнесферной геометрической асимметрии, часто реализуется случай зарядовой асимметрии. Этот случай в отличие от предыдущего может проявиться и в разбавленных расплавах-растворах. В таких сложных системах, содержащих, помимо M^{2+} , катионы A^+ , B^+ и др., кроме образования комплексов, искаженных различными, но близкими по свойству внешнесферными партнерами, часто при сильно различающихся их характеристиках реализуется равновесие между разными комплексами (табл. 1, столбец 3). Более того в зависимости от характеристик внешнесферных катионов для одних и тех же ионов металла и лигандов может быть зафиксирован как тетраэдрический, так и октаэдрический тип комплексов (табл. 1, столбец 2, 4). Первый проявляется в расплавах ионного строения с сильными донорными свойствами лигандов, их высокой активностью — в этом случае координация осуществляется, например, концевыми Cl^- -лигандами. Второй тип проявляется в расплавах молекулярного (комплексного) строения со слабыми донорными свойствами лигандов, низкой из активностью — и координация осуществляется, например, мостиковыми Cl^- -лигандами, а точнее сложными лигандами $Al_2Cl_7^-$, $SnCl_3^-$ и др. При совместной смешанной координации простых и сложных лигандов фиксируются искаженные комплексы, при отдельной координации простых и сложных лигандов в смеси отмечается равновесие различных форм [10].

Литература

1. Blander, M., Braunstein, J., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **79**, 838 (1960).
2. Kucharski, A. S., Flengas, S. N., *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1170 (1972).
3. Смирнов, М. В., Шабанов, О. М., Хайменов, А. Л., *Электрохимия* **2**, 1240 (1966).
4. Pelton, A. D., *Can. J. Chem.* **49**, 3919 (1971).
5. Flengas, S. N., Ingraham, T. R., *J. Electrochem. Soc.* **106**, 714 (1959).
6. Ферленд, Т., в мон. *Строение расплавленных солей*. Мир, Москва, 1966.
7. Petrucci, S. in *Ionic Interaction*, Vol. 1. Academic Press, New York, 1971.
8. Блум, Г. Бокрис, Д., в мон. *Строение расплавленных солей*. Мир, Москва, 1966.
9. Gruen, D. M., in *Fused Salts*. (B. R. Sundheim, Editor.) McGraw-Hill, New York, 1964.
10. Волков, С. В., *Докторская диссертация*. Институт физической химии АН УССР, Киев, 1974.
11. Волков, С. В., в сб. *Ионные расплавы*, т. 3. Наукова Думка, Киев, 1976.
12. Волков, С. В., Яцимирский, К. Б., *Материалы XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, № 1, стр. 96, Алма-Ата, 1975.
13. Волков, С. В., Буряк, Н. И., *Укр. Хим. Ж.* **38**, 633 (1972).
14. Волков, С. В., в сб. *Итоги науки. Растворы. Расплавы*. ВИНТИ, Москва, 1976.
15. Dune, F. R., Garfinkel, M. M., *J. Phys. Chem.* **65**, 461, 1627, 1629 (1961).
16. Делимарский, Ю. К., Грищенко, В. Ф., *Укр. Хим. Ж.* **29**, 502 (1963).
17. Делимарский, Ю. К., в сб. *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей*. Наукова Думка, Киев, 1965.
18. Клинов, Н. Я., Радченко, И. В., Гуливец, Н. И., в сб. *Структура жидкости и фазовые переходы*, вып. 1, стр. 29. Днепропетровск, 1971.

19. Trzebiatowski, W., Mulak, J., *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **13**, 759 (1965).
20. Волков, С. В., в сб. *Ионные расплавы*, т. 2. Наукова Думка, Киев, 1974.
21. Волков, С. В., *Материалы V Всесоюзного совещания по электрохимии*, стр. 333. Москва, 1975.
22. Смирнов, М. В., *Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах*. Наука, Москва, 1973.
23. Smith, G. P., Boston, C. R., Brynestad, J., *J. Chem. Phys.* **45**, 829 (1966).
24. Юринов, Ю. В., *Автореферат кандидатской диссертации*. Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР, Свердловск, 1973.
25. Андреев, С. Н., *Докторская диссертация*. Ленинградский Государственный Университет, Ленинград, 1971.
26. Волков, С. В., в сб. *Квантовая химия*, стр. 34. Штиинца, Кишинев, 1975.
27. Волков, С. В., Засуха, В. А., *Координационная химия* **2**, 1088 (1976); **3**, 159 (1977).
28. Волков, С. В., Засуха, В. А., *К теории спектров электронных $d-d$ переходов в конденсированных системах*. Препринт ИТФ-76-65Р, Киев, 1976.