

Д. И. РЯБЧИКОВ

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ, СВЯЗАННЫХ СО СТРОЕНИЕМ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ КОМПЛЕКСОВ

В настоящее время все чаще при изучении комплексных соединений применяются различные физические и физико-химические методы, дающие возможность глубже охарактеризовать индивидуальную природу вновь полученных веществ.

К числу таких методов исследования могут быть отнесены: установление оптических констант, рентгеновский анализ, определение диэлектрической постоянной, измерение магнитных свойств и электропроводности.

Это далеко еще не полный перечень тех средств, которые позволяют в ряде случаев решать очень важные вопросы, связанные со строением комплексной молекулы, и, в частности, дают возможность установить пространственное распределение отдельных компонентов в молекуле, характер связи координированных групп с центральным ядром комплекса, прочность связи отдельных частей молекулы в целом и ряд других особенностей.

Электрометрическое титрование, впервые примененное автором совместно с А. А. Гринбергом для исследования комплексных соединений, теперь по праву может быть поставлено в тот же ряд физико-химических методов исследования, при помощи которого удастся решать большое число самых разнообразных вопросов.

В настоящей статье автор намерен показать на примере выполненных исследований, как практически могут быть решены отдельные вопросы при изучении природы комплексных соединений методом электрометрического титрования.

1. При изучении природы изомерных комплексных оснований (1) состава $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ было обнаружено, что транс-изомер обладает несколько более выраженными щелочными свойствами, чем цис-изомер.

В табл. 1 приводятся значения pH, полученные для ряда разведений обоих изомерных оснований при $13^\circ C$ с индикатором фенолфталеином.

Из таблицы видно, что по мере разбавления разница в щелочности у изомерных оснований сглаживается.

Объяснением этому явлению может служить эффект трансвлияния у гидроксильных ионов в случае основания трансформы. Вследствие большей лабильности групп OH—последние более легко замещаются молекулами

Таблица 1

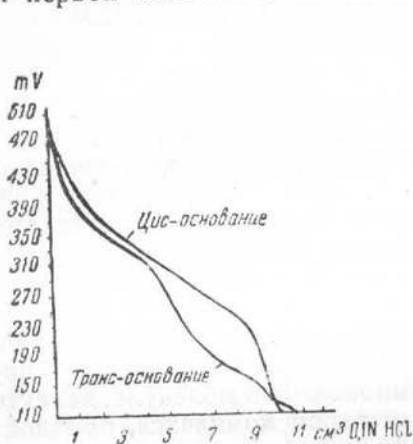
Изомерные формы	Значения pH для концентраций:	
	M/200	M/400
$\begin{bmatrix} OH & Pt & NH_3 \\ NH_3 & & OH \end{bmatrix}$	9.85	9.45
$\begin{bmatrix} NH_3 & Pt & OH \\ NH_3 & & OH \end{bmatrix}$	9.50	9.35

воды. Накопление в растворе большего числа свободных гидроксильных ионов у трансоснования и создает несколько увеличенную щелочность.

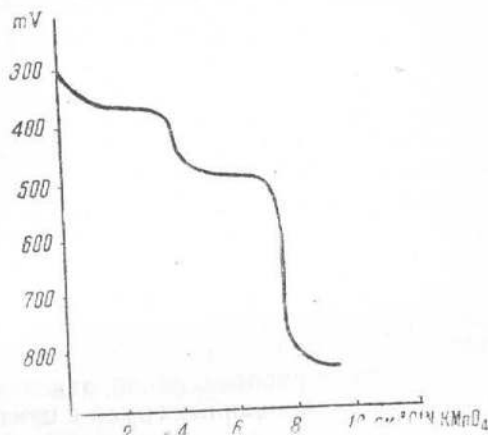
С целью более детального ознакомления со свойствами растворов изомерных оснований было принято титрование их 0.1 N — раствором соляной кислоты. Титрование проводилось потенциометрическим способом с помощью стеклянного электрода. Результаты титрования приводятся на фиг. 1. Кривая титрования раствора трансизомера дает отчетливый перегиб, соответствующий 5.25 см³ 0.1 N HCl. На всем этом протяжении титруется у основания первый гидроксил, а дальше, после скачка потенциала, титруется второй гидроксил до 9.25 см³ 0.1 N HCl.

Конец титрования второго гидроксила выражен очень слабо.

Для раствора цисизомера наблюдается совершенно иная картина. Тут нет первой остановки, соответствующей первому гидроксилу, и титруются



Фиг. 1. Кривые титрования изомерных оснований со стеклянным электродом



Фиг. 2. Кривая титрования [Pt(NH₃)₄] [Pt(CN)₄]

оба гидроксила вместе. Конец титрования соответствует также 9.25 см³ 0.1 N HCl.

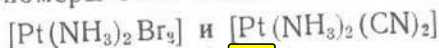
Рассмотрение кривых титрования показывает резкую разницу в свойствах изомерных оснований. Видно, что у трансоснования выражено сильное различие в свойствах первого и второго гидроксильных. Цисоснование, наоборот, ведет себя фактически как одноатомное основание.

2. До самого последнего времени правильность предложенных Вернером координационных формул для солей типа Магнуса была обоснована только реакциями обменного разложения.

Нам удалось (2) показать наглядно двуадерный состав таких соединений.

В определенных условиях температуры и кислотности при титровании раствором бромата калия (KBrO₃) и KMnO₄ соединений [PtBr₄] [Pt(NH₃)₄] и [Pt(CN)₄] [Pt(NH₃)₄] на кривых титрования (фиг. 2) отчетливо обнаруживаются два различных скачка потенциала, отвечающих раздельному процессу окисления двух атомов платины, входящих в состав этих соединений.

В то же время мономеры этих соединений



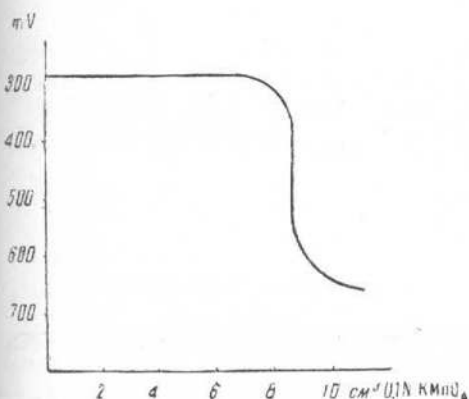
при этих условиях на кривых титрования (фиг. 3) отмечаются только одним скачком, соответствующим переходу платины $\text{Pt}^{++} \rightarrow \text{Pt}^{+++}$.

Расход окислителя, если принять его титр, выраженный в платине, показывает, что в составе молекулы титруемых соединений окислению

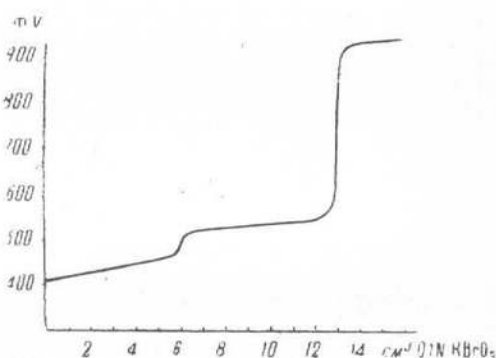
подвергается только платина. В табл. 2 приводятся данные, подтверждающие это положение.

Т а б л и ц а 2

Состав продукта	Вычислено %Pt		Найдено %Pt	
	1-й скачок	2-й скачок	1-й скачок	2-й скачок
[Pt Br ₄] [Pt(NH ₃) ₄]	25.10	50.20	24.87	50.16
[Pt (NH ₃) ₂ Br ₂]—цис	50.20	—	50.51	—
[Pt (NH ₃) ₂ Br ₂]—транс	50.20	—	49.85	—
[Pt (CN) ₄] [Pt (NH ₃) ₄]	34.70	69.42	35.00	69.55
[Pt (NH ₃) ₂ (CN) ₂]	69.42	—	69.23	—

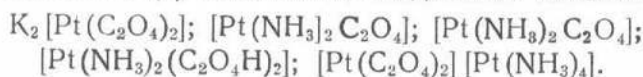


Фиг. 3. Кривая титрования [Pt₂NH₃(CN)₂]



Фиг. 4. Кривая титрования [Pt₂NH₃C₂O₄]

3. Были исследованы (3) оксалатные соединения платины состава:



Оказалось, что в изученных системах, заключающих в составе комплексной молекулы ион двухвалентной платины и оксалатные или биоксалатные группы, при соблюдении определенных условий имеет место дифференциальное окисление отдельных составных частей комплекса.

При этом в первую очередь происходит окисление ионов двухвалентной платины, а затем уже оксалатных или биоксалатных групп (фиг. 4).

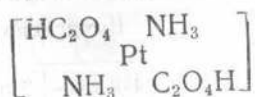
Если в состав комплексного иона входят две оксалатных или биоксалатных группы, то окисление их происходит раздельно (фиг. 5). На кривых титрования в этом случае обнаруживаются три скачка, из которых первый, более выраженный, соответствует окислению платины из $Pt^{++} \rightarrow Pt^{+++}$, а два других отмечают последовательное окисление двух групп $C_2O_4^{=}$



В случае двоядерного соединения $[Pt (C_2O_4)_2] [Pt (NH_3)_4]$ наблюдается максимальное число отдельных скачков (фиг. 6). На кривой титрования

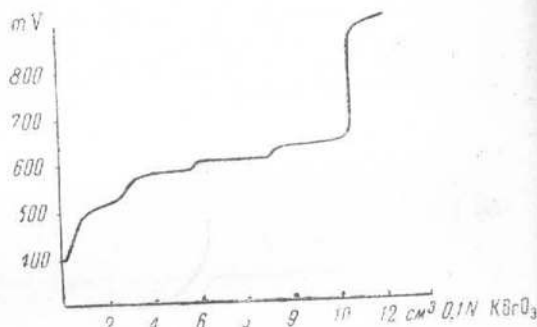
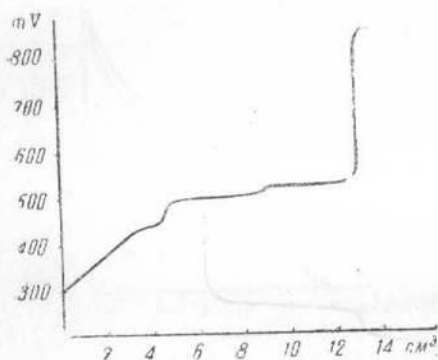
добавляется еще один скачок, соответствующий раздельному окислению платины в катионе и анионе этого соединения.

Факт дифференциальной титруемости обеих содержащихся в соединении биоксалатных групп, например в соединении



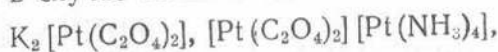
может быть объяснен следующим образом.

Не может быть сомнения в том, что в исходном соединении обе группы HC_2O_4^- химически равноценны в такой же мере, как оба атома хлора в хлориде второго основания Рейзе, обе группы NO_2^- в соответствующем нитрите и т. п. Кроме того, соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ является двух-основной кислотой, характеризующейся ступенчатой кислотной диссоциацией. В силу этого положения одна из групп $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ находится в диссоциированном, другая в недиссоциированном состоянии.



Фиг. 5. Кривая титрования $[\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{HC}_2\text{O}_4)_2]$ Фиг. 6. Кривая титрования $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

Последнее обстоятельство могло бы сыграть роль в объяснении неодинакового поведения обеих биоксалатных групп. Однако оно не является решающим. Дело в том, что совершенно подобное же ступенчатое окисление имеет место и в случае таких соединений:



т. е. там, где в составе комплекса имеются две оксалатогруппы, образующие цикл и не различающиеся в смысле кислотной диссоциации. Это заставило нас прийти к заключению, что объяснение наблюдаемого ступенчатого окисления у кислотных остатков следует искать в закономерности трансвлияния.

Действительно, мы знаем, что энергия связи группы, находящейся в комплексном ядре, в сильной степени зависит от природы партнера, находящегося в транспозиции к данной группе.

В недиссоциированной молекуле $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ -трансокисляемость обеих биоксалатных групп должна быть совершенно одинаковой. Однако достаточно одной из этих групп (все равно какой) претерпеть окисление и заместиться каким-либо новым заместителем, чтобы это сразу же сказалось на энергии связи, а следовательно, и на окисляемости противоположной группы. Этим и обуславливается появление на кривой титрования дополнительного скачка.

Эти явления ступенчатого окисления во многих отношениях аналогичны явлениям, наблюдаемым при титровании многоосновных кислот.

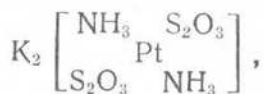
4. Тиосульфатные соединения платины, полученные автором в последнее время (4), включают в свой состав атомы платины и серы, находящиеся в состоянии низшей валентности. Относительно этих соединений было интересно решить такие вопросы:

1) Можно ли получить соответствующие тиосульфатные соединения четырехвалентной платины путем окисления исходных продуктов.

2) В случае невозможности этого выяснить механизм окисления тиосульфатных соединений, имея в виду, что в состав их молекулы входят различные атомы (платина и сера), способные каждый в отдельности к окислению.

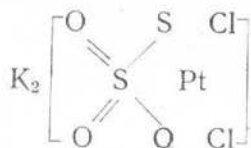
В качестве объектов для исследования из ряда полученных автором тиосульфатных соединений платины были выбраны $K_2[Pt(NH_3)_2(S_2O_3)_2]$ и $K_2[PtS_2O_3Cl_2]$. Эти два соединения представляют собой простейшие типы, в которых тиосульфатная группа присоединена обоими возможными способами.

В соединении первом, имеющем строение,



группа $S_2O_3^{=}$, занимая только одно координационное место, присоединена к центральному атому комплекса посредством атома двухвалентной серы. Эти группы друг относительно друга находятся в трансположении.

Второе соединение



представляет собой тот случай, когда группа $S_2O_3^{=}$ занимает два координационных места и присоединяется к платине замкнутым циклом.

В качестве окислителя служил 0.1 N раствор бромата калия, а титрование велось при 75°.

При окислении взятых для исследования продуктов наблюдается такая картина. Почти бесцветный сначала раствор по мере добавления окислителя резко меняет окраску, постепенно переходящую в красно-бурю. Из такого раствора выделяется хлопьевидный осадок, при дальнейшем добавлении окислителя постепенно исчезающий. Вслед за этим начинается окраска раствора, принимая все более светлые тона. Наконец, вблизи эквивалентной точки раствор получает желтоватую окраску, будучи совершенно прозрачным.

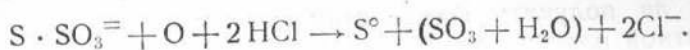
Наблюдая за изменением потенциала раствора при титровании на кри-вой титрования обнаруживается три скачка (фиг. 7). Для объяснения этого явления были выделены и исследованы отдельно продукты, получающиеся после соответствующего по количеству добавления окислителя до первого и второго скачка. При этом оказалось, что образующийся на первом этапе окисления осадок состоит из элементарной серы.

После второго скачка выделенный после упаривания осадок соответствовал по данным анализа такой формуле: $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; из этого можно заключить, что на этом этапе происходит окисление платины.

В конце титрования раствором хлористого бария вся находившаяся в комплексе сера выделяется в виде $BaSO_4$.

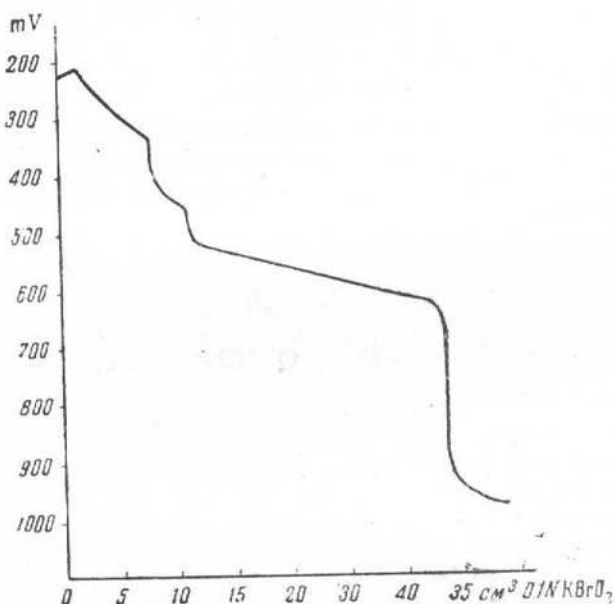
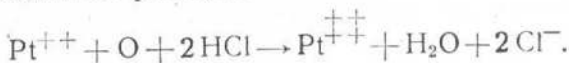
В свете этих данных химизм окисления по отдельным этапам, характеризующимся скачками потенциала, может быть интерпретирован следующим образом:

а) В интервале до первого скачка происходит окисление двухвалентной серы тиосульфатного остатка до элементарного состояния. При этом происходит распад группы $S \cdot SO_3^-$ по схеме:



Элементарная сера, образующаяся в результате реакции, накапливается в растворе сначала в виде коллоидной массы, которая постепенно агрегирует, превращаясь в хлопьевидный осадок.

б) После этого, до второго скачка, окислитель взаимодействует с центральным атомом комплекса — Pt, который при этом окисляется до четырехвалентного состояния по реакции:

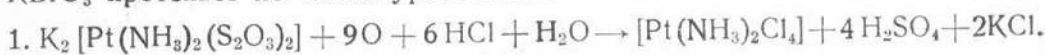


Фиг. 7. Кривая титрования $K_2[Pt(NH_3)_2(S_2O_3)_2]$

в) На последнем этапе происходит окисление элементарной серы до состояния ее высшей положительной валентности по схеме:



В общем виде процесс окисления для этих соединений посредством $KBrO_3$ протекает по таким уравнениям:



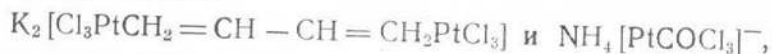
Для соединения $K_2[Pt(NH_3)_2(S_2O_3)_2]$ приводится табл. 3, показывающая фактический расход $= 0.1 N KBrO_3$ ($1 \text{ см}^3 = 0.00969 \text{ г Pt}$) на 0.1 г этого вещества в сравнении с теоретически рассчитанным количеством для отдельных этапов окисления.

Из этих данных можно видеть очень хорошее согласование с теорией. Из приведенных результатов по электрометрическому титрованию окислителем KBrO_3 тиосульфатных соединений платины следует, что и этим путем невозможно получить соответствующие тиосульфатные соединения с четырехвалентной платиной.

В составе комплексной молекулы окислению подвергается также и двухвалентная сера тиосульфатного остатка, причем эта внешняя сера окисляется в две стадии, разделенные между собой интервалом, на котором окисляется платина.

5. А. Д. Гельман были описаны (5) очень интересные соединения платины с молекулами непредельных углеводородов. Касаясь строения этих соединений, Гельман высказала совершенно новую точку зрения, предлагая рассматривать атом платины в соединении с ненасыщенными молекулами углеводородов одновременно донором и акцептором.

Если это справедливо, то в соединениях соли Цейзе $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$ и ее аналогах — солях состава:



платина должна быть в четырехвалентном состоянии.

Экспериментальное доказательство этих соображений было нами получено (6) при потенциометрическом титровании таких соединений окислителем.

В самом деле, если предположить, что в соединениях этого типа платина находится в двухвалентном состоянии, то, следовательно, суммарный расход окислителя (0.1 N KMnO_4) должен будет состояться: из его количества, потребного для перехода $\text{Pt}^{++} \rightarrow \text{Pt}^{++++}$, и количества окислителя, необходимого на окисление карбоксила или органической молекулы, если она в этих условиях окажется способной к окислению.

Если бы платина в этих соединениях оказалась четырехвалентной, то расход окислителя соответственно уменьшился бы на то количество, которое рассчитывалось на окисление металла.

Следовательно, по количеству израсходованного окислителя можно было бы решить поставленный вопрос. С другой стороны, величина начального потенциала раствора соли также весьма показательна. Для соединений двухвалентной платины эта величина обычно находится в пределах 450—550 mV; что касается соединений четырехвалентной платины, то у них это значение потенциала значительно выше и соответствует 650—750 mV.

С целью сравнения полученных данных по окислению комплексных соединений с непредельными молекулами были приготовлены продукты того же типа, где нейтральным заместителем является аммиак: соль Косса $\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, в состав которой входит двухвалентная платина, и ее продукт окисления состава $\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$. Платина в последнем соединении находится в четырехвалентном состоянии.

Фактический материал, полученный при исследовании, сопоставляется в табл. 4.

Таблица 3

Характер реакции	Фактический расход KBrO_3 , см ³	Теоретически требуем. колич., см ³
$\text{S}^{\text{II}} \rightarrow \text{S}^{\text{IV}}$ (1 скачок) . .	7.62	7.56
$\text{Pt}^{++} \rightarrow \text{Pt}^{++++}$ (2 скачок)	3.50	3.78
$\text{S}^{\text{IV}} \rightarrow \text{S}^{6+}$ (3 скачок) . .	22.53	22.68
Общий расход .	33.65	34.02

Таблица 4

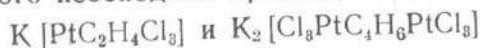
Состав комплексного соединения	Начальн. потенциал, mV	Расчетн. колич. 0.1 N KMnO ₄ для окисл. Pt, см ³	Факт. израсходовано, см ³	Конечн. потенциал, mV
1. NH ₄ [Pt(NH ₃ Cl) ₃] . . .	520	5.84	5.82	930
2. NH ₄ [Pt(NH ₃ Cl) ₅] . . .	660	4.77	0.06	930
3. K [Pt C ₂ H ₄ Cl] ₃ . . .	650	5.50	0.07	930
4. K ₂ [Cl ₃ Pt C ₄ H ₆ Pt Cl ₃]	700	5.29	0.15	900

Из табл. 4 следует, что соединение 1-е, в состав которого входит двухвалентная платина, нормально окисляется перманганатом в сернокислой среде. Расход окислителя в этом случае почти совпадает с рассчитанным количеством.

Наоборот, соединение 2-е, образованное четырехвалентной платиной, имеет начальный потенциал, значительно более высокий, чем соединение 1-е. Однако в этом случае окислитель не взаимодействует с соединением, находящимся в растворе. Первые же порции его приводят к появлению очень высокого потенциала раствора (930 mV), характерного для перманганата.

Совершенно аналогичная картина наблюдается и для соединений 3 и 4-го. Их начальный потенциал даже несколько выше, чем у соединения 2-го (с Pt⁺⁺). Практически первые порции окислителя остаются также без изменения.

На основании этого необходимо принять, что в соединениях:



платина находится в четырехвалентном состоянии.

Добавление значительного количества соляной кислоты существенно меняет картину. В этих условиях окисление проходит более интенсивно. Можно сделать допущение, что большая действующая масса ионов хлора способствует отрыву молекулы углеводорода от ядра комплекса и последняя в свободном состоянии более энергично окисляется.

6. В соединении платины с аминосульфоновой кислотой состава [Pt(NH₃)₂(NH₂SO₃)Cl]-цис, полученном В. В. Лебединским, предполагалось объемным путем при помощи потенциометрического титрования определить количественное содержание платины.

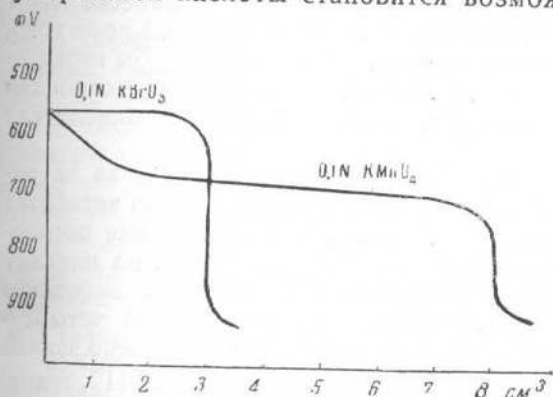
С этой целью автор предварительно провел опыт по окислению раствором 0.1 N перманганата чистой аминосульфоновой кислоты. При этом оказалось, что взятый окислитель даже при 80° этого продукта не окисляет. Однако при титровании комплексного соединения получился совершенно неожиданный результат. Расход окислителя оказался втрое более высоким, чем это было необходимо на окисление взятой платины, входящей в состав комплексного соединения. Так, в навеске 0.1 г содержится 0.0541 Pt, на что необходимо 5.65 см³ 0.1 N KMnO₄ (1 см³ = 0.00957 г Pt); фактически израсходовано 15.75 и 16.15 см³. При повторных определениях результаты очень близко сходились и были одинаковыми при комнатной температуре и при нагревании до 80°.

Результаты получились иные, когда в качестве окислителя был взят бромат калия, а титрование производилось в солянокислой среде при нагревании до 75—80°.

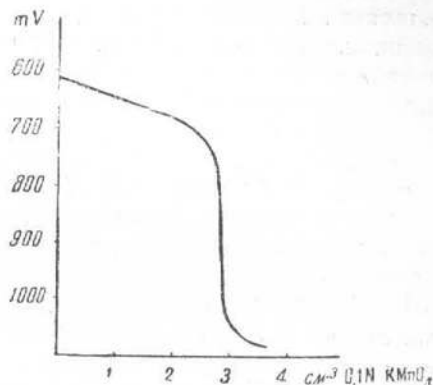
В этом случае на то же количество вещества требовалось 5.64 см³ 0.1 N KBrO₃ (1 см³ = 0.00958 г Pt): оказалось израсходованным 5.70—5.66 см³, т. е. практически теоретическое количество.

Кривые титрования этого соединения обоими окислителями можно видеть на фиг. 8. В обоих случаях происходит совершенно равномерное повышение потенциала, в эквивалентной точке обозначающееся резким скачком. При одной и той же навеске расход окислителя при KMnO₄ втрое больший.

В данном случае пришлось наблюдать новый любопытный факт, когда соединение NH₂HSO₃ в свободном состоянии перманганатом не окисляется; в составе же сложной комплексной молекулы окисление остатка аминсульфоновой кислоты становится возможным.



Фиг. 8. Кривая титрования [Pt₂NH₃(NH₂SO₃)Cl]



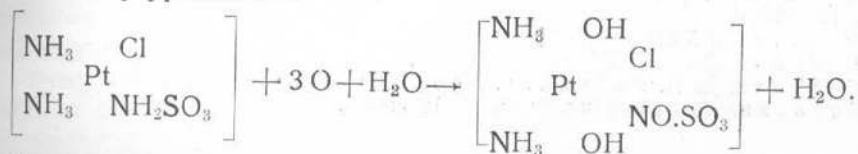
Фиг. 9. Кривая титрования [Pt₂NH₃Cl₂OOH.OH]

Это напоминает наблюдаемое уже нами раньше явление со щавелевой кислотой. Она, как известно, броматом не окисляется, будучи в свободном состоянии, но в составе комплекса окисляется прекрасно. Однако полной аналогии между двумя этими кислотами (аминсульфоновой и щавелевой) провести нельзя. Как видно из предыдущего материала, окисление платины и остатка щавелевой кислоты происходило дифференцированно, что на кривой титрования отмечалось характеристическим скачком. Это явление в случае с аминсульфоновой кислотой отсутствует. Титрование происходит совместно, и скачка, ограничивающего обе окисляющиеся части, не наблюдается.

Это явление можно объяснить тем, что происходит индуцированный процесс окисления. Первоначально окисляется по мере добавления окислителя платина, которая тут же своим координированным партнером восстанавливается; последний же, наоборот, окисляется.

Такое явление происходит на всем пути титрования и создается впечатление, что окисляется перманганатом только платина. Вследствие этого нет основания и для изменения в системе, и она приходит к концу окисления без дополнительного характеристического скачка.

Исходя из расчета окислителя, можно допустить, что реакция протекает по такому уравнению:



Подробно этот вопрос было бы можно решить установлением состава продукта окисления, но этого не было сделано.

7. Для соединения состава $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2(\text{OON})_2$, полученного А. В. Бабаевой (7), необходимо выбрать одну из двух возможных формул

- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] 2 \text{H}_2\text{O}_2$,
- 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OON})_2]$,

которая соответствовала бы действительной природе соединения. Однако обе эти формулы, отвечающие практически одному и тому же составу, принципиально различны, так как представляют собой два соединения различного строения. Первое из них должно быть образовано двухвалентной платиной, а второе четырехвалентной.

Допуская, что в состав этого соединения входит двухвалентная платина, требовалось бы на окисление платины, содержащейся в навеске 0.1 г вещества 5.54 см^3 0.1 N раствора KMnO_4 ($1 \text{ см}^3 = 0.00962 \text{ г Pt}$). Кроме того, на окисление перекисных или гидроперекисных групп должно бы израсходоваться такое же количество. Следовательно, при таком принятом строении взятого соединения нужно было ожидать общего расхода окислителя около 11 см^3 .

Фактически, как это видно на кривой титрования (фиг. 9), на титрование пошло только 2.80, 2.78, 2.81 см^3 , т. е. практически только четвертая часть требуемого количества. Стало сразу ясно, что соединение образовано четырехвалентной платиной, и поэтому расход окислителя на платину исключается. Это еще убедительно подтверждается высоким значением (610 mV) начального потенциала, характерного для соединений четырехвалентной платины. По количеству израсходованного KMnO_4 можно заключить, что в составе комплекса титровалась только одна группа OON^- , сохранившаяся в процессе растворения комплексного соединения. Таким образом, испытываемому соединению можно придать такое строение:



Из приведенного материала следует, что метод электрометрического титрования может быть с успехом применен в таких случаях:

- 1) при определении валентности ядра комплекса;
- 2) для доказательства двуядерного характера комплексной молекулы;
- 3) для обнаружения явлений, связанных с трансвлиянием партнеров, расположенных друг относительно друга в трансположении;
- 4) для определения порядка окисления компонентов, образующих внутреннюю сферу комплексного соединения;
- 5) с целью установления своеобразных, индуцированных процессов окисления заместителей, протекающих при промежуточном участии металла;
- 6) для целей количественного определения металла и координированных при нем окисляющихся групп.

Поступило в редакцию 10 декабря 1941 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков. Изв. Сект. платины 15, 35 (1938).
2. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков. ДАН СССР 14, № 3 (1937).
3. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, Acta Physicochim. URSS 8, № 6 (1938), ЖФХ, 12 (1938).
4. Д. И. Рябчиков ДАН СССР 33, № 3 (1941).
5. А. Д. Гельман. ДАН СССР 24, № 6 (1939).
6. А. Д. Гельман, Д. И. Рябчиков. ДАН СССР 33, № 7—8 (1941).
7. А. В. Бабаева. Изв. Сект. платины, 17, 19 (1940).