

Д. И. РЯБЧИКОВ

К ВОПРОСУ О СИЛЕ ИЗОМЕРНЫХ ОСНОВАНИЙ КОМПЛЕКСОВ
ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

(Диссертация на ученую степень кандидата химических наук)

Классические представления Аррениуса о природе кислотных и основных свойств уже на сегодняшний день явно недостаточны для объяснения явлений, имеющих место в неводных растворителях, а в равной мере не могут объяснить процессов, происходящих с комплексными соединениями в водной среде.

Применительно к комплексным соединениям теория кислотных и основных свойств, развитая Вернером на основании открытого Пфейффером явления обратного превращения аквокомплексов в гидроокиси-соединения, является первым шагом в этом направлении. Вернером правильно была дана схема процесса, но вопрос о механизме процесса, в основе чего лежит энергетика явления, Вернером и Пфейффером не ставился и не решался.

Значительно позднее (в 1916 г.) Коссель впервые приложил к химии воззрения Бора о строении атома и этим положил начало физическому подходу к химическим процессам. Электростатическая теория сродства, созданная Косселеем, несмотря на свойственные ей недостатки, в значительной мере исправленные дальнейшими исследованиями Файнса, ван-Аркеля и др., прекрасно объясняет огромное большинство химических процессов, и в том числе происходящих с комплексными соединениями, где классические представления валентности не давали сколько-нибудь положительного разрешения. Электростатическая теория связи имеет перед классической теорией валентности еще то преимущество, что из нее выводятся не только состав, но в простейших случаях и важнейшие свойства химических соединений.

Воззрения Косселя разрушили существовавшую до него стену между так наз. простыми химическими соединениями и комплексными, которые относились к категории исключений из общего учения о валентности, удовлетворительно объяснявшего явления связи среди остальной группы химических соединений.

В равной мере, кислотные и основные свойства химических соединений объясняются на основании электростатических представлений.

Применительно к ряду аквокомплексов Вернера и Пфейффера кислотные свойства, как высказал Коссель, являются следствием отщепления иона водорода от воды, координированной во внутренней сфере комплекса. Это является результатом электростатического отталкивания ионов водорода одноименно заряженным центральным атомом комплекса.

По Косселю, силы притяжения и отталкивания в первом приближении подчиняются закону Кулона:

$$[E] = \frac{l_1 \cdot l_2}{r^2}.$$

На ряду с этим, исходя из тех же принципиальных предпосылок можно относительно главнейших гидроокисей сказать, будут ли они себя проявлять в качестве кислот или оснований, или возможны случаи амфотерности.

В случае аквокомплекса кислотные свойства будут повышаться с ростом заряда центрального атома комплекса, вокруг которого координирована вода. С этой точки зрения нет разницы между комплексными ионами $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ и $[\text{SO}_4]^{--}$, если не считать того, что Mg^{++} , а S^{6+} имеют разное координационное число. Кислотный характер в случае $[\text{SO}_4]^{--}$ является результатом действия сильного поля S^{6+} , которое отталкивает одноименно заряженные водородные атомы и притягивает кислород. В случае слабого поля Mg^{++} такой картины не наблюдается, и вода, координированная вокруг ядра Mg^{++} , удерживается целиком за счет диполей.

Таким образом, основными факторами, характеризующими природу данного химического соединения, являются, по Косселю: величина заряда и радиус ионов, вступающих во взаимодействие группы.

Дальнейшим развитием теории кислотных и основных свойств является открытый Бъеррумом и Бренстедом эффект влияния величины заряда результирующего иона. Если величина заряда центрального иона влияет в направлении отталкивания водородного иона из внутренней сферы комплекса, то создается равновесная система с обратной тенденцией присоединения водорода. Этому обратному процессу будет противодействовать суммарный, одноименный с водородом, заряд комплексного иона. Произведенные Бренстедом измерения констант диссоциации, показывают:

Химические соединения	Константы диссоциации (K)
1. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	$1 \cdot 10^{-4}$
2. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Cl}_2]^+$	$4 \cdot 10^{-6}$

В данном случае большее значение константы диссоциации (K) соответствует сильнее заряженному иону.

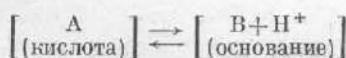
В 1922 г. Л. А. Чугаевым (4) был обнаружен щелочной характер полученных им соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2\text{Cl}] \text{Cl}_2$ и соответствующего бромида $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2\text{Br}] \text{Br}_2$. Щелочной характер этих соединений, как было показано, обусловливается присутствием ненасыщенной амидной

группы во внутренней сфере комплекса. Так, в водном растворе имеет место обратимый процесс: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{\text{OH}}^{\text{Cl}_2}$. Щелочной характер в данном случае объясняется наличием гидроксидов у образующегося соединения.

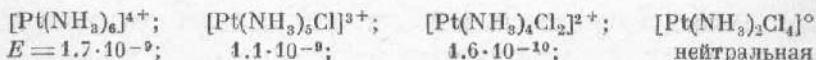
Дальнейшее развитие электростатическая теория кислот и оснований получила в работе А. А. Гринберга и Г. П. Фаермана (5) в направлении изучения физико-химических свойств амидных и амиачных соединений четырехвалентной платины. Ими было показано, что аммиак, помещенный в поле положительного иона, обнаруживает кислотные свойства. Схематически это может быть выражено следующим уравнением:



В данном случае MeNH_3 будет кислотой, а MeNH_2 — основанием, которое будет переходить в кислоту, присоединяя протон. Это находится в полном соответствии с теорией Бренстеда (6), по которой кислотой являются соединения, отщепляющие протон, а основанием являются те, которые протон присоединяют:



В этой же работе указанных авторов установлен ряд для аммиакатов четырехвалентной платины:

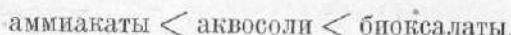


Отсюда следует, что накопление аммиака во внутренней сфере комплекса усиливает кислотные свойства соединения. Это обстоятельство не противоречит общепринятым представлениям об аммиаке как носителе щелочной функции. В случае водного раствора аммиака насыщение четвертой, оставшейся координативной связи у азота идет за счет присоединения водорода воды; образовавшийся гидрат аммония и обуславливает щелочность водного раствора. В случае же комплекса это насыщение идет за счет присоединения к металлу, от которого будут отталкиваться одноименно заряженные водороды аммиака. Этим и будет обусловливаться кислотный характер раствора аммиака в сочетании с металлом.

Вместе с тем, этот ряд со всей наглядностью обнаруживает эффект Бъеррума-Бренстеда, т. е. влияние величины заряда результирующего комплексного иона. Кислотные свойства в ряду повышаются справа налево. В этом же направлении растет и величина заряда комплексного иона.

В указанной выше работе (5) было показано также влияние природы координированной группы на кислотные и основные свойства, т. е. кислотность.

при прочих равных условиях, будет расти в направлении:



Этот факт также должен учитываться при характеристике кислотных свойств химических соединений.

Суммарно это может быть выражено следующим уравнением:

$$A = f(e, \varepsilon, \alpha); \Delta\alpha = \varphi(e, \varepsilon); \varepsilon = F(e, \alpha),$$

где A — кислотность; e — заряд центрального атома; ε — заряд результирующего иона; α — степень диссоциации координированной группы.

Вместе с тем, вопрос о зависимости кислотных и основных свойств от стереохимической конфигурации соединений до сих пор не подвергался систематическому исследованию. Единственным примером в этом отношении является исследование А. А. Гринберга комплексных соединений типа: $[\text{EnNO}_2\text{CINH}_2\text{ClPt}]$ и его изомера $[\text{EnNH}_2\text{CINO}_2\text{ClPt}]$. Им было показано, что раствор этих соединений при концентрации $M/500$ и 22° в обоих случаях был равен $\text{pH} = 9.8$, но отношение к температурному эффекту создавало некоторую разницу у этих изомеров. Все же оставался открытый вопрос, в каком направлении оказывает влияние конфигурация комплекса на эти свойства, и оказывает ли она влияние вообще. Данные в этом отношении могли бы быть существенным дополнением к общей теории кислотных и основных свойств.

Объектом исследования были избраны производные классических изомеров комплексов двухвалентной платины — соли Пейроне и хлорида II основания Рейзе, в отношении которых имеются литературные данные, указывающие на их основной характер.

Еще Одлинг (7) указывал на то, что ему удалось получить соединение состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$. В справочниках этому соединению приписывается формула строения $\begin{bmatrix} \text{OH} & \text{NH}_3 \\ & \text{Pt} \\ \text{NH}_3 & \text{OH} \end{bmatrix}$. Между тем Одлинг получил это соединение при действии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на сульфат состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$, который по стереохимическим соображениям должен иметь цис-строение. Эти же опыты были повторены Классоном (8), причем было обнаружено, что цис-форма основания не получается, вследствие разрушения комплекса с выделением бурой массы, по всей видимости, продуктов окисления.

В последнее время приготовлением изомерных оснований данного состава занимался английский химик Дрю с рядом сотрудников. Ими указывается, что, действуя влажной окисью серебра на соответствующие хлориды, они выделили в твердом виде соответствующие изомерные основания транс-и цис-формы. В частности повторенные опыты Дрю, к сожалению, не привели к указанным им результатам. В случае цис-изомера получившийся желтоватый раствор после удаления AgCl , образующегося при взаимодействии

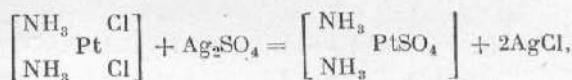


при попытках концентрирования постепенно буреет, с выделением каких-то аморфных бурых продуктов, совершенно не похожих на соединение, описанное Дрю. В случае транс-изомера, после испарения фильтрата в вакуум-экскаторе действительно получаются описанные Дрю желтоватые игольчатые кристаллы. Однако раствор их в воде обнаруживает значительное количество иона $[Pt(NH_3)_4]^{++}$. Этот случай будет подробнее разобран ниже. Фактически можно утверждать, что эти кристаллы не соответствуют составу чистого основания транс-изомера.

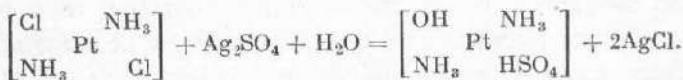
Таким образом, оказывается, что способ, описанный Дрю, не дает возможности получить необходимые для исследования изомерные основания.

Нами были произведены попытки приготовить необходимые для исследования изомерные основания при взаимодействии соответствующих хлоридов $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (цикло и транс) с Ag_2SO_4 и последующей обработкой фильтрата $Ba(OH)_2$. Методика заключалась в следующем: навеска соответствующего хлорида 0.3 г растворялась в небольшом количестве дестиллированной воды при кипении и приливался кипящий же раствор Ag_2SO_4 . Количество Ag_2SO_4 бралось несколько меньше, чем это требовалось по теории (95%). Слитые растворы кипятились, а образовавшийся осадок $AgCl$ отфильтровывался. Ход процесса в данном случае выражается

для цис-изомера:

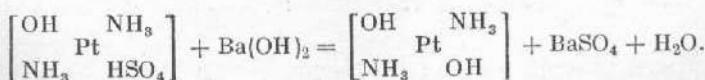


для транс-изомера:



Полученный из транс-хлорида раствор был прозрачен и слегка желтоватого цвета. Реакция на Ag^+ отрицательная, а на Cl^- едва заметная. С индикатором метиловым раствор давал кислую реакцию, которая при стоянии раствора еще более усиливалась за счет отщепления кислой группы комплекса.

Приготовленный таким способом сульфат титровался $Ba(OH)_2$, а образовавшийся осадок $BaSO_4$ удалялся фильтрованием. В результате взаимодействия раствора транс-сульфата с $Ba(OH)_2$ получаем раствор основания (транс):



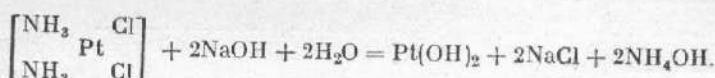
Аналогичные процессы имеют место и в случае, если исходить из цис-сульфата.

Потребное количество $Ba(OH)_2$ вычислялось по содержанию в растворе Pt и SO_4^{--} , причем $Ba(OH)_2$ прибавлялось к раствору на 2—3% меньше против расчета. Несмотря на то, что реакции на всем протяжении получения

оснований проходили гладко, от этого способа пришлось отказаться, так как введение в раствор значительного количества побочных ионов (Ag^+ , SO_4^{2-} , Ba^{2+}) и необходимость многих фильтрований создавали условия, не гарантирующие чистоты получающихся растворов оснований.

Изыскивая различные пути в направлении получения изомерных оснований, нам удалось обнаружить своеобразное явление, выражющееся в возможности количественного титрования солей состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ едкими щелочами. Растворы соли Пейроне и Рейзе, нагретые до кипения, могут быть точно оттитрованы $0.1N \text{NaOH}$ в присутствии фенолфталеина.

Практически титрование производилось следующим образом: навеска 0.15 г соответствующего хлорида (транс или цис) растворялась при кипячении в 100 cm^3 дистиллированной воды, хорошо прокипяченной для удаления CO_2 , и горячий раствор титровался $0.1 N \text{NaOH}$ с индикатором фенолфталеином до появления исчезающего розового окрашивания при нагревании. В случае соли Пейроне щелочь прибавлялась небольшими порциями и подогревание было более умеренное, так как в противном случае комплекс разрушается, раствор чернеет, повидимому, за счет образования $\text{Pt}(\text{OH})_2$, что вытекает из уравнения:



Распад комплекса будет идти у цис-изомера в отличие от транс-изомера потому, что молекулы аммиака в данном случае лабилизованы атомами хлора и в водном растворе легко отрываются, чего нет в случае транс-изомера.

Количество щелочи, котороешло при титровании (с индикатором), почти совпадает с количеством, вычисленным по формуле. Этот метод может быть применен практически для анализа этих солей.

Были получены следующие данные:

a) Титрование $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{Cl} \\ \text{NH}_3 & \text{Cl} \end{array} \right] 0.1N \text{NaOH}$ с индикатором фенолфталеином ($1 \text{ cm}^3 0.1N \text{NaOH}$ соответствовал 0.01 г Pt):

I. На 0.10 г соли пошло $6.35 \text{ cm}^3 0.1N \text{NaOH}$.

II. На 0.15 г " " " " "

Теоретически $\text{Pt} = 65.03\%$.

Найдено: $\text{Pt} = 64.20\%, \quad 65.03\%$.

b) Титрование $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{array} \right] 0.1N \text{NaOH}$:

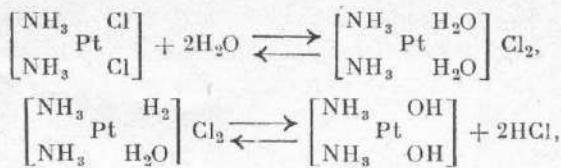
На 0.10 г соли пошло в одном случае $6.38 \text{ cm}^3 0.1N \text{NaOH}$ и другом — 6.40 cm^3 .

Теоретически $\text{Pt} = 65.03\%$.

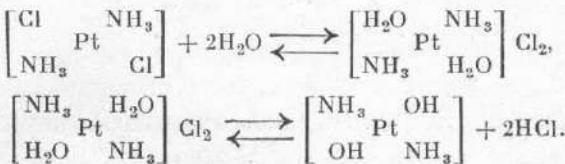
Найдено: $\text{Pt} = 64.60\%, \quad 64.70\%$.

Такое титрование оказывается возможным вследствие гидролиза этих солей, идущего при нагревании водного раствора, согласно уравнениям:

Цис-изомер



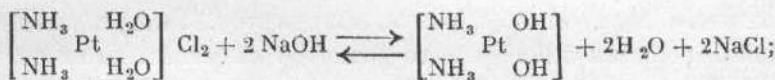
Транс-изомер



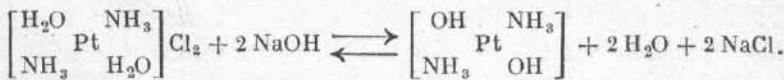
Тот факт, что гидролиз этих солей идет через промежуточное образование аквоформ, доказывается наблюдениями обратного титрования растворов оснований соляной кислотой, о чем будет подробно сказано ниже.

Основание получается при действии NaOH на раствор соответствующего хлорида, что представится так:

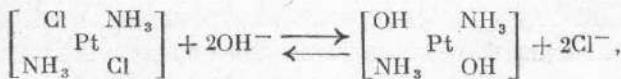
Цис-изомер:



Транс-изомер:



Непосредственное изучение растворов оснований, полученных этим способом, привело к заключению, что сила основания может несколько увеличиться за счет обратного вступления хлора во внутреннюю сферу комплекса. Тогда равновесие, выражаемое в случае транс-изомера уравнением:



будет несколько сдвинуто справа налево.

Такая же картина, в несколько ослабленной форме, будет наблюдаться и для цис-изомера. Более слабый эффект обратного вступления кислотных остатков в случае цис-изомера является следствием отсутствия в данном случае транс-влияния.

В дальнейшем приготовление растворов оснований, предназначенных для измерений, производилось в таком же порядке, но без индикатора, причем в этом случае бралось на ту же навеску соли ($0.15\text{ g } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) 0.1 N NaOH несколько меньше, а именно: 9.5 cm^3 (98%). Этим исключалась возможность введения излишней щелочи. Горячий раствор охлаждался, причем во всех случаях принимались меры, исключающие проникновение CO_2 в раствор.

Методика исследования растворов оснований строилась с расчетом исключения всех побочных факторов, дабы не извратить действительного положения вещей. Препараты соли Пейроне и Рейзе II тщательно промывались, и контрольно устанавливалось отсутствие HCl. Анализ на Pt точно соответствовал теории:

Рейзе II теоретически — 65.03% Pt.

Найдено: 65.07%; 64.99%; 65.02% Pt.

Пейроне теоретически — 65.03% Pt.

Найдено: 65.04%; 65.00% Pt.

Применявшаяся в опытах вода была освобождена от CO₂ и хранилась в колбе (из иелского стекла), соединенной с колонкой, наполненной натройной известью.

Растворы индикаторов были приготовлены по Кольтгофу (9) из препаратов Мерка и Кальбаума.

Метод измерений величины pH был принят колориметрический. Буферные смеси: для pH от 6.77 до 9.24 были приготовлены по Паличу ($\frac{1}{5}$ моля борной кислоты и $\frac{1}{20}$ моля буры); для pH от 9.36 и выше были приготовлены по Зеренсеву ($\frac{1}{20}$ моля буры и $\frac{1}{10}$ моля NaOH).

pH буферов проверялась электрометрически, и составлялась рабочая шкала с влесенными, таким образом, поправками. Употребляемые при исследовании пробирки были равного диаметра из бесцветного стекла. Непосредственно перед опытом пробирки наполнялись воздухом, освобожденным от CO₂. Все наблюдения производились при строго фиксированной температуре. В тех случаях, когда устанавливалось влияние температуры, индикатор прибавлялся после доведения испытуемого раствора до температуры наблюдения.

Техника измерений была принята обычная. Во всех случаях брался строго определенный объем испытуемого раствора (3 см³) и определенное количество соответствующего индикатора (3 капли). Сравнение производилось со шкалой буферных смесей, взятых в равном объеме и с тем же количеством соответствующего индикатора. Путем сравнения устанавливалась равной интенсивности тон окраски, чему соответствовала определенная величина pH.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Данные измерений $\left[\begin{matrix} \text{NH}_3 & \text{Pt} & \text{OH} \\ \text{OH} & \text{NH}_3 \end{matrix} \right]$:

а) влияние разбавления на величину pH (индикаторы — фенолфталеин и тимолфталеин):

Концентрация	t° наблюдения	pH
M/200	13.5	9.85
M/400	13.0	9.45
M/600	13.5	9.06
M/800	13.0	8.95

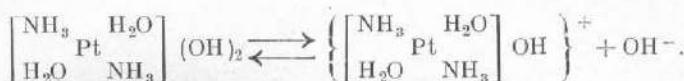
б) влияние температуры на pH раствора для $M/200$:

t°	pH
2.0	10.2
13.5	9.85
30.0	9.78
50.0	9.60
70.0	9.30
100.0	9.00

Во всех случаях по охлаждении испытуемого раствора до температуры наблюдения, окраска снова восстанавливалась до исходной, т. е. при $t = 13.5^{\circ}$; pH = 9.85.

Температурный эффект оказался вполне обратимым.

Сила основания характеризовалась выражением $K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$, получаемым согласно уравнению:



В данном случае константа равновесия определялась тем же путем, как в случае амиака, гидразина, этилендиамина и т. п.

Основание принимается нацело гидратированным и частично диссоциированным. Таким образом, полученное значение констант непосредственно сравнимо с имеющимися литературными данными относительно силы обычных оснований. Так же, как и в случае этих последних, — это, разумеется, константы «кажущиеся», так как в них не принято во внимание гидратационное равновесие.

Вычисленные значения, собственно, отвечают первой константе, которая и является доминирующей в определении основных свойств растворов оснований.

Сводка данных по транс-основанию, полученному вышеуказанным способом, сопоставляется в табл. 1.

Таблица 1

$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \quad \text{OH} \\ | \qquad | \\ \text{Pt} \quad \text{H}_2\text{O} \\ | \qquad | \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]$; температура наблюдения = 13—13.5°; индикатор фенолфталеин

Концентрация (C)	pH	$\text{pOH} = \text{pKw} - \text{pH}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
$5 \cdot 10^{-3} (M/200)$	9.85	$14.40 - 9.85 = 4.55$	$1.58 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$
$2.5 \cdot 10^{-3} (M/400)$	9.45	$14.43 - 9.45 = 4.98$	$0.44 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
$1.7 \cdot 10^{-3} (M/600)$	9.06	$14.40 - 9.06 = 5.34$	$0.20 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
$1.25 \cdot 10^{-3} (M/800)$	8.95	$14.43 - 8.95 = 5.48$	$0.08 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Численные значения величин Kw и pKw при различных температурах взяты по данным Михаэлиса.

Данные измерений $\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ \text{Pt} & \text{OH} \\ \text{NH}_3 & \text{OH} \end{smallmatrix} \right]$:

а) влияние разбавления на величину рН (индикатор фенолфталеин):

Концентрация	t° наблюдения	pH
M/200	12	9.50
M/400	12	9.35
M/600	12	9.10
M/800	12	8.99

Соответствующие концентрации, как и в случае транс-основания, получались разведением исходного раствора M/200.

б) Влияние температуры на pH раствора для M/200:

t°	pH
12	9.5
30	9.4
50	9.2
70	9.0
100	8.9

И в этом случае наблюдалось хорошее восстановление исходной окраски. Так же, как и в предыдущем случае, пользовались тем же выражением константы.

Сводка данных для цис-основания сопоставляется в приводимой табл. 2.

Таблица 2

$\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ \text{Pt} & \text{OH} \\ \text{NH}_3 & \text{OH} \end{smallmatrix} \right]$; температура наблюдения = 12°; индикатор фенолфталеин

Концентрация (C)	pH	$p\text{OH} = p\text{KW} - \text{pH}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
$5 \cdot 10^{-3}$ (M/200)	9.50	$14.48 - 9.50 = 4.98$	$0.22 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
$9.5 \cdot 10^{-3}$ (M/400)	9.35	$14.48 - 9.35 = 5.13$	$0.22 \cdot 10^{-7}$	$2.96 \cdot 10^{-3}$
$1.7 \cdot 10^{-3}$ (M/600)	9.10	$14.48 - 9.10 = 5.38$	$0.10 \cdot 10^{-7}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$
$1.25 \cdot 10^{-3}$ (M/800)	9.00	$14.48 - 9.00 = 5.48$	$0.08 \cdot 10^{-7}$	$2.54 \cdot 10^{-3}$

Как можно видеть из приводимых таблиц, раствор II основания Рейзе показывает более сильную щелочность, чем раствор основания Пейроне. Различие особенно сильно выражено при высоких концентрациях и постепенно сглаживается по мере разведения. В соответствии с этим, вычисляемые по уравнению $K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$ константы также не показывают полного постоянства, а, наоборот, наблюдается постепенное уменьшение численных величин констант. Указанные обстоятельства, а также сравнительно слабый температурный эффект снижения щелочности навели на мысль о том, что получаемые при таком способе измерения величины pH могут быть выше действительных за счет внедрения хлора во внутреннюю сферу комплекса, о чём уже было сказано выше.

То обстоятельство, что щелочность транс-оснований более резко увеличивается с ростом концентрации, может найти себе объяснение в явлении транс-влияния (10). Гидроксил, находящийся в транс-положении к другому гидроксиду, лабилизован и легче замещается ионом хлора.

Высказанное предположение относительно существования равновесной системы с хлором, несомненно, но в меньшей степени, будет иметь место и в случае цис-основания.

С целью проверки и уточнения величин оствальдовских констант было предпринято потенциометрическое титрование испытуемых изомерных растворов со стеклянным электродом по Габеру (11).

Как известно, из данных титрования можно найти константу диссоциации соответствующей кислоты (или основания), пользуясь соотношением $pH = pK$ (или соответственно $pOH = pK$), имеющим место при наличии 50% оттитрованной кислоты или основания.

Это соотношение выводится следующим образом. Для слабых кислот концентрации водородных ионов, согласно закону действующих масс, дается выражение:

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \quad (1)$$

Соответственно, для основания имеем:

$$[OH^-] = K_B \cdot \frac{[BOH]}{[B^+]} \quad (1a)$$

Так как степень диссоциации слабых кислот (оснований) при неслишком больших разведениях невелика, то можно положить $[HA] = C$, где C — весовая концентрация кислоты.

Для основания $[BOH] = C$, где C — соответственно весовая концентрация щелочи.

Принимая $[H^+] = [A^-]$ или соответственно $[OH^-] = [B^+]$, имеем для кислот $[H^+] = \sqrt{K_A C}$, а для оснований $[OH^-] = \sqrt{K_B C}$.

При прибавлении первых же порций щелочи к кислоте или кислоты к основанию образуется сильно диссоциированная соль, и тогда выражения (1) и (1a) могут быть изменены так:

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{C - X}{X} \quad (2)$$

или:

$$[OH^-] = K_B \cdot \frac{C - X}{X}, \quad (2a)$$

где X — концентрация образовавшейся соли.

Отсюда, беря выражение обратных логарифмов, имеем:

$$pH = pK - \lg \frac{C - X}{X}$$

и, соответственно,

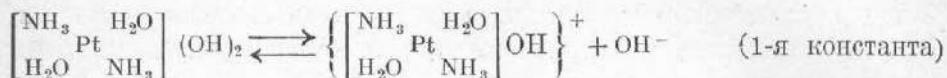
$$pOH = pK - \lg \frac{C - X}{X}.$$

При $X = \frac{C}{2}$ получаем:

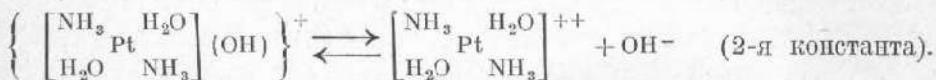
$$\text{pH} = \text{pK} \text{ или, соответственно, } \text{pOH} = \text{pK}.$$

Таким путем получаются значения обычных оствальдовских констант, кислот и оснований (13).

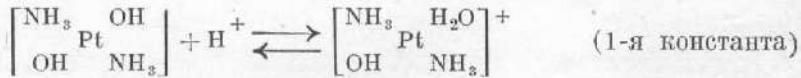
В нашем случае это будут константы, относящиеся к процессам типа:



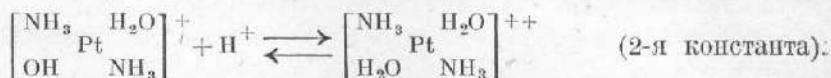
и



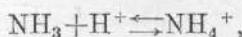
В данном случае принимаем, что основания при растворении в воде нацело гидратируются и частично диссоциируют. Такое представление полностью соответствует обычному подходу к аммиаку, аминам и т. п. Полученные таким образом величины констант, как уже отмечалось выше, непосредственно сравнимы с имеющимися литературными данными по характеристике обычных оснований. Нужно, однако, иметь в виду, что так же, как и в случае аммиака, аминов и т. п., и в нашем случае это константы «кажущихся». Истинные константы будут соответствовать процессам типа



и



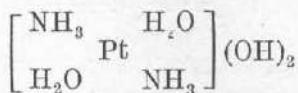
Так же, как истинная K_B аммиака дается уравнением:



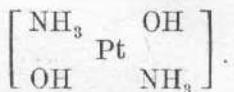
истинные константы могут быть найдены из констант диссоциации соответствующих кислот, пользуясь соотношением Бренстеда:

$$K_s \cdot K_B = 1.$$

Необходимо обратить внимание на то, что первый отщепляющийся гидроксил предполагаемого нацело гидратированного основания



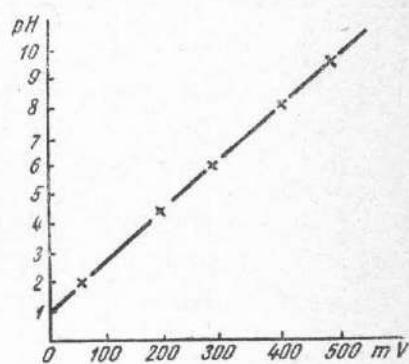
будет соответствовать первому протону, присоединяющемуся к фактическому основанию



Методика титрования со стеклянным электродом принципиально мало отличается от общепринятой. Необходимое условие в производстве определения — тщательность и точность выполнения опыта.

Предварительным условием работы было изготовление стеклянного электрода и его калибрование. Из ряда взятых для этой цели электродов один оказался наиболее приемлемым, так как разница между его величинами отклонений при калибровании по установленным ранее буферным смесям не превышала допустимой в этом случае величины 0.05 pH, что графически выражается для его характеристики прямой линией (фиг. 1).

№ буфера	pH	Величина отклонения
1	2.0	1.08
2	3.53	1.10
3	6.05	1.10
4	8.14	1.08
5	9.65	1.05
Среднее отклонение .		1.08



Фиг. 1. Характеристика электрода при средней поправке 1. 08 pH.

По абсциссе (фиг. 1) отложена разность потенциалов, найденная со стеклянным электродом для испытуемых буферов, а по ординате — величина pH этих буферов, найденная с помощью водородно-каломельной цепью с насыщенным каломельным электродом.

По этому графику находились значения pH в испытуемом растворе оснований.

Непосредственно для титрования бралось 100 см³ раствора M/200 соответствующего изомерного основания, приготовленного ранее описанным хлоридным способом. Титрование производилось 0.1N HCl.

Результаты титрования характеризуются приводимыми данными (табл. 3 и 4) и графиком (фиг. 2) хода изменения величины mV от числа куб. сант. 0.1 N HCl.

Кривая титрования раствора транс-изомера дает отчетливый перегиб, соответствующий 5.25 см³ 0.1N HCl (при максимальной $\Delta mV = 0.68$). На всем этом протяжении титруется у основания первый гидроксил, а дальше после скачка титруется второй гидроксил до 9.25 см³ 0.1 N HCl при $\Delta mV = -0.32$. Конец титрования второго гидроксила выражен очень слабо. Для раствора цис-изомера наблюдается совершенно иная картина. Тут нет первой остановки, что соответствует первому гидроксиду, и титруются оба гидроксила вместе. Конец титрования соответствует 9.25 см³ 0.1 N HCl и отчетливо выражен при $\Delta mV = 0.97$.

Количества 0.1N HCl на 100 см³ раствора основания, взятые в том и другом случае, точно соответствуют друг другу. Уже из кривых титрования

Таблица 3

Транс-изомер $\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ & \text{Pt} \\ \text{OH} & \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right]$; титрование

0.1 N HCl; температура 14.5°; исходная pH с фенолфталеином = 9.85.

см ³ 0.1 N HCl	mV	Δ mV
0	517	—
0.5	440	1.54
1.0	400	0.80
1.5	380	0.40
2.0	365	0.30
2.5	352	0.26
3.0	341	0.22
3.5	327	0.28
4.0	318	0.18
4.25	312	0.24
4.5	301	0.44
5.0	280	0.68*
5.5	246	0.42
6.0	225	0.42
6.5	207	0.34
7.0	195	0.24
7.5	183	0.24
8.0	175	0.16
8.5	164	0.22
9.0	152	0.24
9.5	136	0.32**
10.0	122	0.28
10.5	111	0.22

Таблица 4

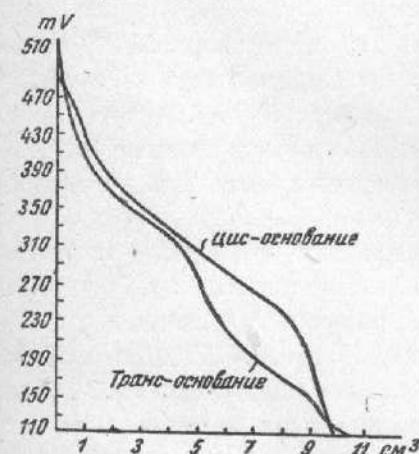
Цис-изомер $\left[\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ & \text{Pt} \\ \text{NH}_3 & \text{OH} \end{smallmatrix} \right]$; титрование

0.1 N HCl; температура 14.5°; исходная pH с фенолфталеином = 9.5.

см ³ 0.1 N HCl	mV	Δ mV
0	490	—
0.5	436	1.10
1.0	414	0.44
1.5	385	0.58
2.0	373	0.24
2.5	363	0.20
3.0	353	0.20
3.5	337	0.32
4.0	327	0.20
4.5	318	0.25
5.0	303	0.16
5.5	295	0.18
6.0	286	0.20
6.5	276	0.22
7.0	265	0.14
7.5	258	0.32
8.0	242	0.52
8.5	216	0.70
9.0	181	0.94*
9.5	134	0.36
10.0	116	—

Примечание. Обозначенные * — точки перелома.

Примечание. Обозначенные * — точки перелома.



Фиг. 2. Кривые титрования изомерных оснований 0.1 N HCl при 14.5°C.

основание как одноатомное. Вероятно, что K_1 для цис-основания несколько больше найденной величины, однако сопоставление данных

вытекает, что качественная характеристика у изомерных оснований неодинакова (см. фиг. 2).

Рассмотрение кривых титрования показывает резкую разницу в свойствах изомерных оснований. Видно, что у транс-основания выражено сильное различие в свойствах первого и второго гидроксила. Цис-основание, наоборот, ведет себя фактически как одноатомное основание. Для транс-основания оказывается возможным вычислить K_1 и оценить порядок K_2 . Для цис-основания мы имеем возможность найти вышеуказанным способом только величину K_1 , которая характеризовала бы данное

потенциометрического титрования и калориметрического определения Нр с несомненностью показывает, что она все же меньше K_1 транс-основания. Наоборот, из кривых титрования вытекает, что K_2 цис-основания больше K_2 транс-основания.

Расчет константы диссоциации цис-изомера.

По кривой титрования скачок соответствует $9.25 \text{ см}^3 \text{ HCl}$.

Для $\frac{1}{2}C$ будет: $9.25 : 2 = 4.63$, что соответствует 316 mV . По графику характеристики стеклянного электрода 316 mV соответствует $\text{pH} = 6.6$. Тогда для $t = 14.5^\circ$

$$\text{pOH} = 14.40 - 6.6 = 7.8,$$

$$\text{pOH} = \text{pK},$$

следовательно,

$$K = 10^{-7.8} = 1.6 \cdot 10^{-8} = 0.16 \cdot 10^{-7}.$$

Применяя аналогичный расчет для транс-изомера к первому скачку соответствующему $5.25 \text{ см}^3 0.1\text{N HCl}$, получим:

$$\text{pOH} = 14.40 - 7.20 = 7.20;$$

$$K_1 = 10^{-7.2} = 6.3 \cdot 10^{-8} = 0.63 \cdot 10^{-7}.$$

Соответственно, для второй константы имеем:

$$K_2 = 10^{-10.9} = 1.25 \cdot 10^{-11} = 0.125 \cdot 10^{-10}.$$

При дальнейшем исследовании оснований было показано, что если взять раствор транс-основания $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$, характеризующийся определенной величиной pH и добавлять к нему NaCl , NaBr или NaJ , то наблюдается заметное возрастание щелочности, которое наиболее резко выражено в случае NaJ , слабее при NaBr и еще слабее с NaCl (подразумеваются эквивалентные концентрации). Из других кислотных остатков было исследовано влияние SCN^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

SCN^- ведет себя аналогично J^- ; что касается SO_4^{2-} и NO_3^- , то они практически не влияли на pH раствора основания в исследуемых условиях. Это обстоятельство указало путь для калориметрического измерения pH изомерных оснований, при котором было бы исключено действие нейтральных солей.

Раз ион NO_3^- не имеет тенденции ко вступлению во внутреннюю сферу комплекса, то, следовательно, нужно исходить при изготовлении оснований не из хлорида, а из нитрата, что схематически дается следующим уравнением:



Кроме того, самостоятельный интерес представляет вопрос, в каком порядке располагаются кислотные остатки по их способности вступать в неионогенную связь с платиной. Учитывая природу связи координированных групп вокруг центрального ядра, можно предположить, что степень прочности в данном ряду заместителей должна находиться, при отсутствии осложнений

няющих моментов типа транс-влияния, в прямой зависимости от величины поляризуемости отдельных представителей этого ряда.

В связи с этим было предпринято исследование раствора транс-основания, полученного нитратным способом, для которого величина рН при соответствующих разведениях была определена, о чем будет сказано ниже.

Практически определение количественной стороны влияния кислотных остатков, достигалось путем приготовления эквимолекулярных растворов из смеси раствора транс-основания и раствора с соответствующим кислотным остатком. В каждом отдельном случае получался раствор нужной концентрации, т. е. если исходили из концентраций обоих растворов $M/100$, $M/200$, то получали соответственно раствор основания в присутствии эквимолекулярного количества испытуемых анионов концентрации $M/200$, $M/400$. Немедленно после смешения прибавлялся индикатор и производилось через определенные промежутки времени определение величины рН. Методика определения рН в этом случае сохранилась прежней.

Непосредственно измерения были произведены с основанием в присутствии Cl^- , Br^- , CNS^- , J^- . Приводимый цифровой материал (табл. 5) и графики (фиг. 3) наглядно показывают соотношения между этими кислотными остатками.

Таблица 5

Раствор $M/400$; первоначальная рН основания = 8.41; индикатор — фенолфталеин; температура наблюдения = 16° ; изменение рН в зависимости от времени

Через:	5 мин.	15 мин.	30 мин.	45 мин.	70 мин.	160 мин.
CNS^-	8.59	8.81	8.95	9.00	9.13	9.30
J^-	8.66	8.93	9.08	9.17	9.23	9.30
Br^-	8.41	8.41	8.41	8.41	8.41	8.41
Cl^-	8.41	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20

При данной концентрации ($M/400$) и температуре наблюдения (15°) активно проявили себя только кислотные остатки J^- , CNS^- .

В пробах с остальными анионами в данных условиях мы, наоборот, видим снижение исходной рН в зависимости от времени, что может быть объяснено влиянием углекислоты воздуха. Сохранение пробой с Br^- на всем протяжении первоначальной величины рН в таком случае является следствием двухстороннего процесса, т. е. имеет место небольшое влияние Br^- в сторону увеличения и обратное влияние углекислоты. Возможно, что приведенные величины повышения щелочности для CNS^- и J^- также несколько меньше действительной за счет влияния CO_2 .

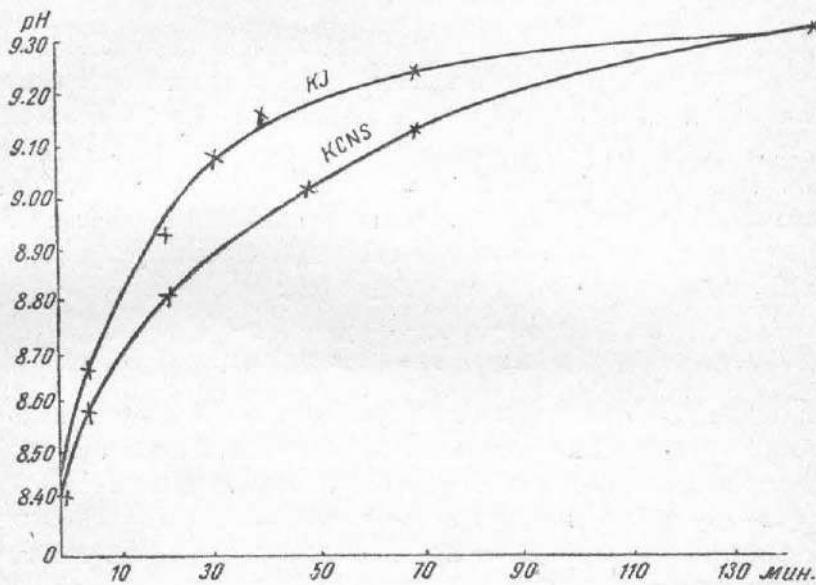
Из табл. 6 следует, что для $M/400$ $t = 45^\circ$ еще недостаточна, в случае Br^- , Cl^- , для сдвига равновесия в сторону накопления гидроксидов. При более высоких температурах этот процесс для Br^- идет быстрее, чем для Cl^- .

Таким образом в пределах данных концентраций можно установить последовательность вхождения данной группы кислотных остатков во внут-

Таблица 6

Влияние температуры на изменение pH; концентрация раствора $M/400$; температура наблюдения 15° ; индикатор — фенолфталеин

Температура ($^\circ\text{C}$)	30			45			70			100		
	5	15	50	5	15	15	5	15	кип.			
CNS ⁻	8.66	8.83	9.23	9.48	9.46	—	—	—	—	—	—	—
J ⁻	8.81	8.95	9.23	9.30	9.46	—	—	—	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—	—	8.60	8.70	8.81	8.81	—	—	—
Cl ⁻	—	—	—	—	—	8.50	8.60	8.66	8.81	—	—	—

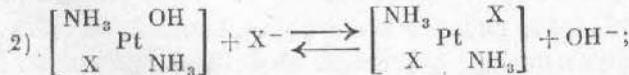
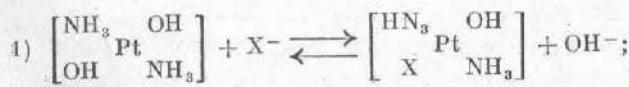


Фиг. 3. Характеристика кислотных остатков ко вступлению во внутреннюю сферу комплекса.

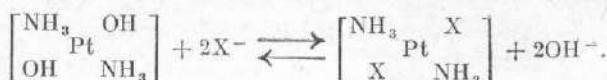
ренною сферу комплексов. Это представится так: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^- < \text{CNS}^-$.

В отношении пары CNS^- и J^- , согласно графику 3, можно вывести следующее заключение: тенденция ко вступлению во внутреннюю сферу комплекса у них, примерно, равна, но кинетика процесса для CNS^- вначале наблюдается несколько более замедленная, чем у J^- .

Наблюдаемый эффект увеличения щелочности при прибавлении нейтральных солей (кислотных остатков, в общем виде X) является результатом нижеследующего равновесного процесса:



или в общем виде:



Равновесная система в каждом отдельном случае может характеризоваться константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2 \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{X} \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ | \\ \text{X} \end{array} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ | \\ \text{X} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] [\text{X}^-]^2}.$$

Факт наличия равновесия подтверждается следующим опытом. Если к пробе, например, $M/400$ с J^- , где величина pH достигла своего предела во времени и стала = 9.3, прибавим значительное количество твердой соли данного аниона, то величина pH снова возрастет и достигнет предела окраски фенолфталеина. В этом случае имеет место сдвиг равновесия слева направо.

Нужно заметить, что тенденция вступления кислотных остатков в неионогенную связь находится в согласии с величинами молекулярной рефракции (R). В данном случае имеем следующий ряд:

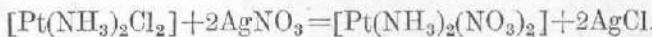
$R =$	OH^-	Cl^-	Br^-	J^-
	5.1	9.00	12.67	19.24

Приводимые данные о влиянии нейтральных солей могут только качественно характеризовать произведенные наблюдения. Этот вопрос представляет самостоятельный интерес и будет исследован отдельно.

Как уже отмечалось, получение оснований из нитрата является более приемлемым в том отношении, что при данных концентрациях исключается возможность влияния NO_3^- .

Это со всей очевидностью вытекает из опытов по влиянию кислотных остатков. Этим же способом получения растворов оснований пользовались во всех остальных случаях их исследования.

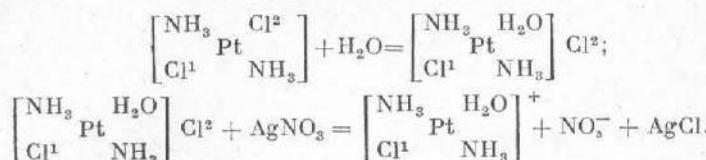
Методика получения нитратных оснований заключалась в приготовлении исходного нитрата по уравнению:



причем опыт показал, что при приготовлении рабочих растворов нитрата необходимо исходить из раствора более высокой концентрации, из которого необходимая для исследования концентрация получалась соответствующим разведением. Расчет в данном случае велся по платине, определяемой количественно титрованием KMnO_4 в сернокислой среде (14).

Первоначально при приготовлении нужной концентрации нитрата исходили из расчета павески соли на данный объем, например 0.15 г Рейзе II на 100 cm^3 воды. В таком случае и после продолжительного кипячения с эквивалентным количеством AgNO_3 реакция не доходила до конца. Процесс шел

в зависимости от времени, и для Рейзе II нужно было 1.5—2 мес., а для Пейроне и еще более долгое время, чтобы реакция дошла до конца. Указанное обстоятельство было следствием следующих явлений. Как известно, внутрикомплексный хлор не осаждается ляписом и осаждение хлора в присутствии AgNO_3 наступает только тогда, когда произошел гидролиз соли.



Первый хлор, ослабленный транс-влиянием другого, легко уступает место молекуле воды, а сам выходит во внешнюю сферу и там фиксируется ионом серебра, причем на первом этапе быстрому ходу процесса способствует еще действующая масса реагирующих веществ. И совершенно иначе дело обстоит для второго хлора. В данном случае он прочно удерживается в комплексе, а действующая масса AgNO_3 уменьшается вдвое. Поэтому, процесс гидратации проходит очень медленно, а вместе с ним и реакция обмена.

Полученный раствор нитрата отфильтровывался от AgCl и обрабатывался NaOH , в результате чего получалось необходимое основание:



Для каждого раствора нитрата потребное количество щелочи устанавливалось титрованием раствора нитрата 0.1N NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розового исчезающего окрашивания. При этом пробная порция, например 20 см³ раствора нитрата $M/200$, разбавлялась в 2—3 раза для того, чтобы образующееся основание комплекса не повлияло в том же направлении, ибо иначе суммарный эффект создает переход для фенолфталеина раньше, чем это будет соответствовать точке эквивалентности. Титрованием предварительных проб устанавливалось необходимое количество 0.1N NaOH для получения розового тона горячего раствора в пределах: тона, который исчезает при дальнейшем подогревании, и тона, который при нагревании сохраняется. В том случае, когда розовый тон раствора будет исчезать при нагревании, мы будем иметь дело с раствором основания, в котором нет избытка гидроксильных ионов. Такой раствор очень чувствителен к влиянию температуры, и при подогревании розовый тон быстро исчезает.

Раствор испытуемого основания приготавлялся в такой же последовательности. К равному объему нитрата в горячем состоянии, но уже без добавления индикатора, прибавлялось порциями несколько меньшее, установленное предыдущими титрованиями, количество необходимой щелочи. После этого раствор доводился до кипения и охлаждался в колбе, соединенной с колонкой с натронной известью.

Данные величин pH и их изменения в зависимости от разведения для обоих изомерных оснований приводятся в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Транс-основание; температура наблюдения = 15°, индикатор — фенолфталеин

Концентрация (C)	pH	$\text{pOH} = \text{pK}_W - \text{pH}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
$C = 10^{-2} (M/100) \dots$	9.43	$14.34 - 9.43 = 4.91$	$0.23 \cdot 10^{-7}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
$C = 5 \cdot 10^{-3} (M/200) \dots$	9.18	$14.34 - 9.18 = 5.16$	$0.11 \cdot 10^{-7}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$

Таблица 8

Цис-основание; температура наблюдения = 15°; индикатор — фенолфталеин

Концентрация (C)	pH	$\text{pOH} = \text{pK}_W - \text{pH}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
$C = 10^{-2} (M/100) \dots$	9.0	$14.34 - 9.0 = 5.34$	$0.02 \cdot 10^{-7}$	$0.46 \cdot 10^{-3}$
$C = 5 \cdot 10^{-3} (M/200) \dots$	8.8	$14.34 - 8.8 = 5.54$	$0.03 \cdot 10^{-7}$	$0.70 \cdot 10^{-3}$

Полученные в этом случае величины констант интересно сравнить как с констатами «хлоридных» оснований, так и с константами, определенными посредством потенциометрического титрования. Данные приводятся в табл. 9.

Таблица 9

Сравнение величины $K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$ для концентрации M/200

Способ определения K	Транс-осно- вание	t°	Цис-осно- вание	t°
«Хлоридное» основание:				
1) калориметрическое определение . .	$1.58 \cdot 10^{-7}$	13	$0.22 \cdot 10^{-7}$	12
2) потенциометрическое определение . .	$0.63 \cdot 10^{-7}$	14.5	$0.16 \cdot 10^{-7}$	14.5
«Нитратное» основание:				
1) калориметрическое определение . .	$0.11 \cdot 10^{-7}$	45	$0.03 \cdot 10^{-7}$	16

Приведенные данные показывают, что константы, полученные на «нитратных» основаниях, являются как бы предельными значениями «хлоридных» констант, т. е. как раз теми значениями, в которых уже практически перестает сказываться эффект обратного вступления хлора во внутреннюю сферу комплекса. Потенциометрически определенные константы несколько выше «нитратных», но соотношение констант, найденных «нитратным» и потенциометрическим методами, остается практически постоянным.

Полученные величины констант диссоциации изомерных оснований интересно сопоставить с рядом других веществ, для которых величина K близко подходит (15). (Табл. 10).

Были также предприняты исследования полученных разными способами оснований с целью выявления их природы и отношения к основным общепринятым реакциям замещения и обмена.*

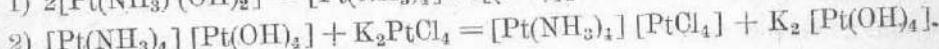
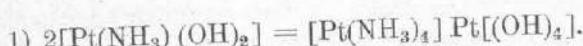
Таблица 10

Название вещества	t°	$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$
Аммиак	18	$1.75 \cdot 10^{-5}$
Пиридин	25	$2.30 \cdot 10^{-9}$
Гидразин	25	$3 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$
Хинин	15	$1.00 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	25	$6.80 \cdot 10^{-10}$
Транс-основание	14.5	$0.63 \cdot 10^{-7}$
Цис-основание	14.5	$0.16 \cdot 10^{-7}$

Выше при характеристике метода получения транс-основания, рекомендованного английским химиком Дрю и сотрудниками, было указано на факт миграции аммиака в растворах основания, полученного обменным разложением Рейзе II с влажной окисью серебра.

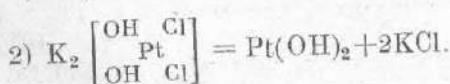
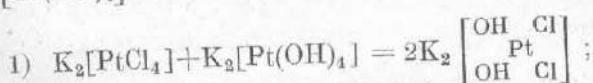
Был приготовлен раствор такого основания, концентрации $M/25 - M/50$ и при действии на него раствором K_2PtCl_4 в большом количестве выпал зеленый осадок типа соли магнуса. Осадок этот при нагревании растворялся в слабом растворе соляной кислоты, а по охлаждении снова выпадал. Анализ на платину дал 64.85 %. Все вместе взятое окончательно убеждает в том, что выпавший зеленый осадок в действительности есть соль магнуса типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Такого рода реакция с введенным в раствор основания ионом $[\text{PtCl}_4]^{--}$ могла произойти только тогда, если бы в растворе основания к этому времени была бы налицо тетрамминовая форма $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, образовавшаяся, повидимому, за счет внутримолекулярной перегруппировки комплекса.

Имеющий место процесс может быть схематично представлен в следующем виде:



Фильтрат после удаления образовавшейся соли магнуса содержал раствор $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$ с избытком $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

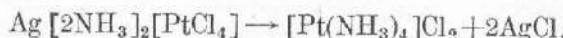
По истечении некоторого времени раствор начинал чернеть и в конце концов на дне образовывался черный, аморфный осадок, повидимому $\text{Pt}(\text{OH})_2$. Собранный и промытый этот осадок растворялся в слабой соляной кислоте, а с раствором Рейзе I снова выпадал осадок соли магнуса. Выпадение черного осадка можно представить себе происходящим по реакции Бэз между $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$ по схеме:



При растворении в соляной кислоте $\text{Pt}(\text{OH})_2$ переходит в H_2PtCl_4 , с которой Рейз I и дает соль магнуса по уравнению:



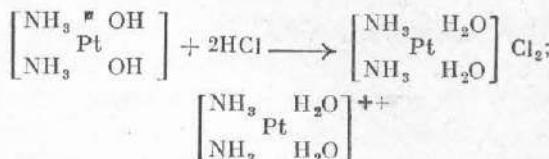
Отмеченное в данном случае явление миграции аммиака в растворе было наблюдено еще раньше. Так, Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын (16) в их исследовании аргентамминовых оснований наблюдали процесс, который суммарно может быть выражен следующим образом:



Вопросу же о молекулярных перегруппировках гетерометаллических комплексных соединений посвящена работа А. А. Гринберга и Н. К. Пшеницына (17), где сущность описанных перегруппировок объясняется переходом исходных, неустойчивых форм в более устойчивые.

Вначале указывалось на возможность титрования растворов хлоридов щелочью, вследствие гидролиза этих солей. Гидролиз этих солей идет через промежуточное образование аквоформ, что доказывается наблюдениями, которые были сделаны при обратном титровании полученных таким образом растворов оснований соляной кислотой.

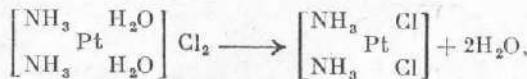
Если титровать раствор $\left[\begin{matrix} \text{NH}_3 & \text{OH} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{OH} \end{matrix} \right] 0.1N \text{ HCl}$, то наблюдаются следующие явления: а) с индикатором метилрот на холоду розовый тон получается уже при добавлении 80% теоретического количества кислоты. Если нагреть до кипения принявший розовую окраску раствор, то розовая окраска исчезает, раствор желтеет и титруется дальше, причем получаются результаты, близкие к требованиям теории (получено 0.95 см³ 0.1N HCl; теория требует 1.04 см³ 0.1N HCl); б) с тимолблau (область перехода: 1.2—2.8) оказывается возможным уже на холоду количественно протитровать (теория — 0.95 см³; найдено — 0.938 см³ 0.1N HCl). Найденные результаты очень характерны, ибо они показывают, что при титровании соляной кислотой на холоду идет процесс:



с образованием слабой кислоты.

Накопление водородных ионов, происходящее в результате диссоциации этой кислоты, обусловливает преждевременное изменение окраски в случае применения метилрота в качестве индикатора. С тимолблau титрование уже на холоду идет до конца, потому что кислотность $\left[\begin{matrix} \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \\ \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right]^{++}$ при данных условиях разведения не отмечается тимолблau. Наблюдающееся в слу-

чае метилрота явление повышения щелочности при нагревании обусловлено реакцией

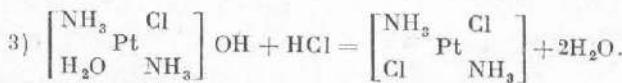
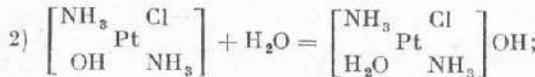
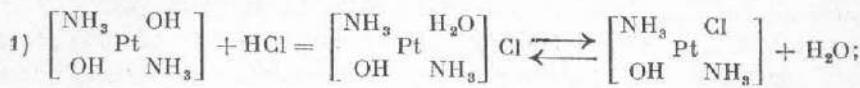


т. е. процессом внедрения ионов хлора во внутреннюю сферу комплекса, а следовательно, уменьшением кислотных форм.

При обратном титровании соляной кислотой раствора изомерного основания $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]$ отмечается, что с индикатором метилрот на холоду розовый тон наступает значительно раньше, чем в случае цис-изомера. В отдельных опытах были получены следующие результаты. Теоретическое количество соляной кислоты, потребное для нейтрализации (полней) имеющегося в растворе основания, составляло в одном случае $1.32 \text{ см}^3 0.1N \text{ HCl}$, а во втором $0.93 \text{ см}^3 0.1N \text{ HCl}$. Пшло на холоду в первом случае $0.69 \text{ см}^3 0.1N \text{ HCl}$, т. е. 52.3%, а во втором случае 0.5 см^3 , т. е. 55.9%. При нагревании и в этом случае наблюдается повышение щелочности. Повторно в первом случае розовый тон при нагревании появляется при $1.35 \text{ см}^3 0.1N \text{ HCl}$, а во втором же случае при $0.95 \text{ см}^3 0.1N \text{ HCl}$.

Таким образом, с метилрот при нагревании $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ титруется HCl

количественно, на холоду же изменение окраски происходит уже тогда, когда количество прибавленной соляной кислоты составляет около 50% от теоретического. Весь процесс титрования схематически представится так:



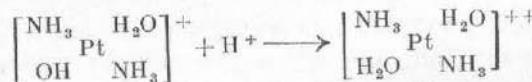
Ступенчатость титрования в случае транс-изомера явно указывает на то, что транс-ион $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{++}$ является более сильной кислотой, чем цис-ион $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^{++}$ и притом, очевидно, за счет большей второй константы диссоциации транс-диаквоиона. Тем самым ясно, что второй гидроксил транс-основания по своим основным свойствам уступает второму гидроксилу основания, цис-формы. Вместе с тем видно, что различие первой и второй константы транс-основания выражено гораздо резче,

чем у цис-изомера. Это же обстоятельство подтверждается и данными потенциометрического титрования со стеклянным электродом.

Весьма интересно, что если протитровать транс-основание соляной кислотой наполовину, то получающийся при этом раствор $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH} & \text{Pt} \\ & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$ можно титровать как щелочью (с фенолфталеином), так и кислотой (с метилоранжем). В первом случае идет реакция:



во втором:



Эта форма $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH} & \text{Pt} \\ & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$ в растворе является типичным амфолитом.

Тот же метод «гидролитического» титрования при известных условиях применим и к титрованию $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. В этом случае титрование должно производиться при очень большом разбавлении, чтобы окраска платинита не мешала обнаруживать появления окраски индикатора (фенолфталеина). Нагревание, необходимое в этом случае, не должно достигать кипения, так как раствор чернеет за счет образования, повидимому, $\text{Pt}(\text{OH})_2$.

Переход окраски все же несколько скрадывается в силу собственной окраски титруемого раствора. Получающиеся данные близки к теоретическим. Так, 0.1006 г K_2PtCl_4 растворено в 400 см³ воды при индикаторе фенолфталеине. Попало 5.0 см³ 0.1 N NaOH, что соответствует 47.62% платины, по теории платина = 47%. Во втором случае было найдено 47.34% платины.

Интересно сопоставить полученные данные по характеристике изомерных оснований состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$, с имеющимися в литературе данными относительно силы геометрически изомерных кислот этиленового ряда.

Согласно измерениям Ostwald, Chandler, Wegscheider (18) 1-я константа диссоциации малениновой кислоты (цис-форма) больше первой константы диссоциации фумаровой кислоты (транс-форма). Наоборот, 2-я константа фумаровой кислоты больше второй константы малениновой кислоты.

В приводимой ниже табл. 11 даются цифровые значения соответствующих констант.

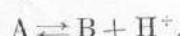
Таблица 11

Фумаровая кислота (транс-форма)	$t^\circ\text{C}$	Малениновая кислота (цис-форма)	$t^\circ\text{C}$
$K_1 = 9.3 \cdot 10^{-4} \dots \dots \dots$	25	$K_1 = 1.17 \cdot 10^{-3} \dots \dots \dots$	25
$K_2 = 2.9 \cdot 10^{-5} \dots \dots \dots$	25	$K_2 = 2.10 \cdot 10^{-7} \dots \dots \dots$	25

Согласно литературным данным наблюдаемые на малеиновой и фумаровой кислотах соотношения вообще являются характерными для геометрически изомерных кислот этиленового ряда.

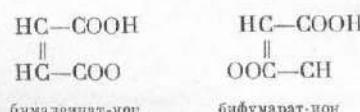
Приводимые выше данные указывают на то, что 1-я константа транс-основания меньше 1-й константы цис-основания и, наоборот, 2-я константа транс-основания больше 2-й константы цис-основания. Пользуясь теорией кислотных и основных свойств Бренстеда, можно попытаться сравнить соотношения, наблюдаемые на геометрически-изомерных кислотах, с нашими наблюдениями.

По Бренстеду, имеет место соотношение:

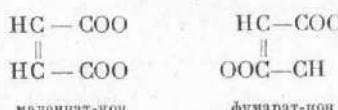


где А — кислота, В — соответствующее основание, т. е. анион кислоты.

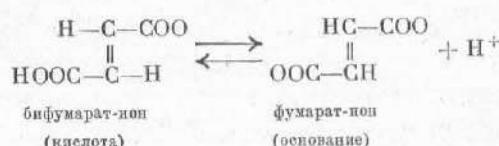
Основаниями, соответствующими 1-й ступени диссоциации малеиновой и фумаровой кислот будут:



Основаниями, соответствующими второй ступени диссоциации малеиновой и фумаровой кислот, будут:

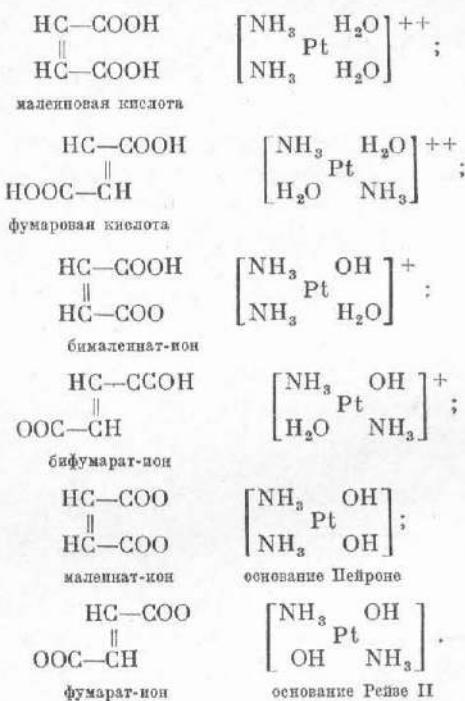


Константы соответствующих кислот и оснований связаны, по Бренстеду, соотношением: $K_s \cdot K_B = 1$. Следовательно, из того факта, что K'_s для малеиновой кислоты больше, чем K'_s для фумаровой кислоты, непосредственно следует, что бималеинат-ион является более слабым основанием, чем бифумарат-ион. С другой стороны, малеинат-ион (2-я ступень диссоциации кислоты) является более слабой кислотой, чем фумарат-ион (2-я ступень диссоциации фумаровой кислоты). Основанием, соответствующим бималеинат-иону, как кислоте, по схеме Бренстеда, является малеинат-ион. То же относится к случаю системы:



И в данном случае, пользуясь соотношением $K_s \cdot K_B = 1$, можем заключить, что малеинат-ион является более сильным основанием, чем фумарат-ион.

Эти соотношения можно будет сравнить с наблюденными на изомерных основаниях, если принять во внимание следующие соответствия:



Исходя из рассмотрения схемы Бренстеда, применимой к кислотной диссоциации кислот и соответствующих протон-содержащих ионов, следует, что первой константе диссоциации кислоты соответствует вторая константа диссоциации основания, а второй константе диссоциации кислоты — первая константа диссоциации основания.

Из всего сказанного очевидностью следует, что, если бы к геометрически-изомерным основаниям были полностью приложимы те же закономерности, которые характерны для малениоидных и фумароидных форм, то 1-я константа основания Пейроне должна была бы быть больше 1-й константы основания Рейзе II и, наоборот, 2-я константа основания Пейроне должна была бы быть меньше 2-й константы Рейзе II.

Между тем, опыты показывают, что, если и сохраняется общий характер наблюдаемых соотношений (одна из констант больше у одного изомера, а вторая — у другого), все же соотношения обратные.

То обстоятельство, что численные величины определенных нами констант не могут совпадать с численными величинами констант в смысле Бренстеда, никак не меняет существа дела. Действительно для первой константы диссоциации основания, по Бренстеду, имеет выражение:



$$K_B = \frac{1}{K_S} = \frac{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{OON}]^+}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2][\text{H}^+]} \quad (\text{a})$$

в водном растворе на каждый присоединяющийся Н-ион будет освобождаться один ОН-ион. Следовательно:



или, изменяя соответственно выражение (а), имеем:

$$K_B = \frac{1}{K_S} = \frac{[\text{OH}^-]}{[C_{\text{основание}}][\text{H}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{основание}}} \cdot \frac{1}{KW} \quad (\text{в})$$

Таким образом, константы K , по Бренстеду, отличаются от обычных констант, даваемых выражением $K \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$, только постоянным множителем

$$\frac{1}{KW}.$$

Если возьмем за исходный пункт рассуждений наблюденные соотношения по силе основания Пейроне и Рейзе II, то точно также приDEM к заключению, что цис-кислота $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{H}_2\text{O} \\ \text{Pt} & \end{array} \right]^{++}$ в первой константе должна быть слабее транс-кислоты, причем это заключение находится в полном согласии с явлениями, наблюденными при титровании цис-и транс-оснований соляной кислотой с индикатором метилрот.

Возникает вопрос: почему на изомерных платино-основаниях наблюдаются иные соотношения, чем на изомерных кислотах этиленового ряда.

Ответ на этот вопрос скорее всего надо искать в явлении транс-влияния, резко выраженном в соединениях платины и практически незаметном во взятых соединениях углерода. Эффект транс-влияния оказывается, как известно, в лабилизации заместителей, находящихся в транс-положении к кислой группе или, вернее, к координированному аниону. Следовательно, гидроксил, стоящий в транс-положении к гидроксилу, будет связан менееочно, будет легче уходить из внутренней сферы, чем всякий иной гидроксил, не лабилизованный противолежащим анионом. Этим может быть объяснено как резкое различие в свойствах обоих гидроксилов основания Рейзе II, так и факт наличия у Рейзе II более сильно выраженных основных свойств, чем у основания Пейроне. Наоборот, у основания Пейроне оба гидроксила должны быть близки по свойствам, ибо ни один из них не лабилизован в большей мере, чем другой. Данные Гринберга и Хорунженкова (20) показывают, что совершенно подобные отношения имеют место для хлоридов Пейроне и Рейзе II, а также для соответствующих изомерных палладозаминов.

Между прочим, вовсе не нужно думать, что привлечение в данном случае эффекта транс-влияния обязательно связано с принятием схемы, согласно которой гидроксил вытесняется из внутренней сферы водой, т. е. по уравнению:



Эффект транс-влияния может быть с такой же легкостью согласован с современными представлениями, принимающими, что основная функция обусловлена не отщеплением иона гидроксила, а присоединением иона водорода. В этом случае нужно лишь заменить слова — о более легкой отщепляемости из внутренней сферы лабилизованного противолежащим гидроксилом гидроксила — словами о том, что транс-анион уменьшает степень диссоциации противолежащей молекулы RH, по сравнению с RH, не имеющей транс-влияния.

В заключение приношу благодарность моему руководителю проф. А. А. Гринбергу за постоянное внимание и помочь, оказанную при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Werner. Neuere Anschaungen auf d. Gebiete. Anorg. Chem. (1923).
2. Коссель. Статья в сборнике «Природа химических сил сродства». (1925).
3. Ван-Аркель. Химическая связь (1934).
4. Л. А. Чугаев. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 137, 1 (1924).
5. А. А. Гринберг и Г. П. Фарман. Известия Института платины, 8 (1931).
6. I. N. Brönsted. Ber. 61, 2049 (1928).
7. Olding. Chem. News, 21 (1870).
8. Klasson. J. prakt. Chem. 2, 67 (1903).
9. И. М. Кольтгоф. Применение цветных индикаторов. Перев. с нем. (1929).
10. И. И. Черняев. Известия Института платины, 5, (1927), 6 (1928), 10 (1932).
12. И. М. Кольтгоф. Объемный анализ (1932).
13. Auegbach и Smolezy. — Z. f. physik. Chem., 110, 417 (1929).
14. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Известия Института платины, 2 (1933).
15. И. М. Кольтгоф. Применение цветных индикаторов. Л., 321—324 (1929).
16. Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын. Известия Института платины, 2 (1921).
17. А. А. Гринберг и Н. К. Пшеницын. Известия Института платины, (1927).
18. Beilstein. Organische Chemie. Band II.
19. А. А. Гринберг, С. И. Хоружненков. Известия Института платины, 12 (1935).