

д. И. РЯБЧИКОВ

О КООРДИНАЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У ПЛАТИНЫ

Вопрос о внутрекомплексной связи до настоящего времени недостаточно изучен. Из многочисленных высказываний по этому поводу еще нельзя окончательно остановиться на какой-либо определенной схеме. Да и вряд ли есть надобность подходить с определенной меркой ко всем известным теперь многочисленным комплексным соединениям, которые по прочности связи компонентов внутренней сферы часто резко индивидуальны.

Несомненно среди отдельных типов комплексных соединений окажутся крайние случаи с ярко выраженным характером ионного и ковалентного типа связи. В промежутке между ними окажется размещенным преобладающее большинство всех соединений, построенных при сложном участии всего разнообразия сил, образующих связь между центральным ядром комплекса и заместителями.

В этой связи поляризационная способность отдельных частей внутренней сферы, несомненно, играет решающую роль.

Несмотря на обилие теоретического материала, в руках экспериментатора, занимающегося исследованием комплексных соединений, до сих пор, к сожалению, нет сколько-нибудь полных данных, которые численно характеризовали бы прочность связи отдельных заместителей с центральным ядром комплекса. Такой суммарный эффект связи характеризовал бы „координационную цепкость“ в данном ряду заместителей с центральным атомом комплекса.

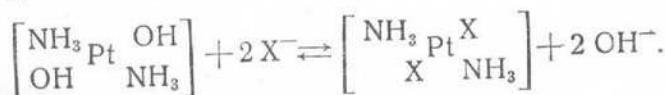
Настоящее исследование касается именно этого вопроса.

Еще в 1934 г. при изучении основных свойств изомерных комплексных оснований в совместной работе с Гринбергом (1) удалось обнаружить одно весьма интересное явление, связанное с увеличением щелочности раствора трансоснования состава $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ при действии на него растворами некоторых нейтральных солей.

Наблюдения эти мною были более подробно изучены и дали возможность подойти к численной характеристике прочности связи ряда заместителей с двухвалентной платиной.

Указанный эффект подщелачивания есть следствие равновесных процессов, протекающих при взаимодействии растворов комплексного основания и кислотных остатков нейтральных солей или нейтральных молекул.

Этот процесс, протекающий в две стадии, суммарно может быть представлен уравнением



Внешне картина явления заключалась в следующем.

Для различных концентраций растворов комплексного основания значения величины pH были мною найдены раньше (2) при колориметрическом их исследовании.

Обычно при выбранной дозировке индикатора (фенолфталеин) испытуемый раствор приобретал определенной интенсивности розоватый тон. Прибавление к такому раствору нескольких кручинок соответствующей соли приводило к усилению исходного тона окраски. Уже качественно можно было заметить, что отдельные, взятые для опыта соли (KJ, KSCN), сразу и резко влияют на увеличение окраски.

Другие (NaCl) действуют в этом направлении во времени при большей массе, а некоторые (NaNO_3 , Na_2SO_4) и при длительном совместном нахождении и увеличенной температуре не оказывают влияния на изменение исходной окраски основания.

Понятно, что увеличение окраски раствора находится в непосредственной связи с накоплением свободных ионов OH^- в растворе, что могло случиться в результате выталкивания их из внутренней сферы комплекса оказавшимся энергетически более мощным партнером.

При соответствующем подборе концентраций, реагирующих веществ, можно колориметрически определить значение pH раствора в момент достижения равновесия. Зная значение pH исходного раствора основания, можно определить разницу между начальным и конечным значениями pH, которая в каждом отдельном случае будет связана с активностью взаимодействующего иона. Это обстоятельство может быть использовано при соответствующих расчетах для определения количественной характеристики способности различных заместителей к комплексообразованию.

Конечно, это становится возможным для кислотных остатков, которые более энергично удерживаются вокруг ядра комплекса, чем гидроксильный ион.

Для кислотных остатков (NO_3^- , SO_4^{2-}) получается обратная картина, вследствие чего они и не могут изменить положение гидроксильных ионов во внутренней сфере комплекса.

Принятая при исследовании методика работы заключалась в следующем. Сначала приготавлялся раствор комплексного основания соответствующей концентрации и растворы испытуемых солей, а затем проводились колориметрические исследования.

Исходным материалом для приготовления комплексного основания служила соль состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ трансформы, получающаяся путем обменного разложения соответствующего хлорида с ляписом.

Особое внимание было обращено на чистоту получающегося продукта, состав которого, по данным анализа, соответствовал очень близко этой формуле.

Из этой соли готовился рабочий раствор с точной концентрацией $M/100$. В 100 см^3 такого раствора содержалось 0.3522 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$. Для растворения этого продукта, а равно и во всех остальных случаях применялась "нейтральная вода", которая с индикатором бром-тимолблау давала окраску, соответствующую буферу с интервалом значения величины pH 6.8–7.0. Обычно такая вода получалась после дополнительной дестillationи и последующего длительного кипячения в колбе из иенского стекла, в которой она и сохранялась после охлаждения под колонкой с натронной известью во избежание проникновения углекислоты из воздуха.

Содержание платины в рабочем растворе соли дополнительно контролировалось объемным способом.

Прежде чем приступить к приготовлению рабочего раствора комплексного основания, устанавливалось потребное для этой цели количество

щелочи. Само основание, как это было мною раньше изучено (2), получается в результате обменной реакции между раствором взятой соли и щелочью по реакции:



Оказавшаяся в растворе основания соль NaNO_3 по соображениям, уже изложенным выше, на природу основания никакой роли не оказывает.

Для этой цели в отдельную колбочку из иенского стекла бралось точно выверенной пипеткой 10 cm^3 рабочего раствора „нитрата“ концентрации $M/100$ и добавлялось двойное количество приготовленной описаным выше способом воды. Разбавление исходного раствора необходимо, потому что иначе при очень большой концентрации полученного комплексного основания эффект щелочности последнего мог бы исказить картину при титровании, что создало бы переход фенолфталеина раньше, чем это соответствовало наступлению точки эквивалентности.

Разбавленный раствор, нагретый до кипения, по прибавлении трех капель фенолфталеина титровался $0.1N \text{ NaOH}$ до появления первой розовой окраски, которая исчезает при повторном нагревании, но появляется при охлаждении. Практически потребное для этого количество щелочи устанавливалось из ряда опытов. Получающийся раствор с сохраняющейся при повторном нагревании розовой окраской считался непригодным вследствие избытка введенной щелочи. Пригодным считался раствор, у которого появляющийся сначала розоватый тон исчезает при повторном нагревании. Он будет соответствовать раствору требуемого комплексного основания, в котором не окажется избытка гидроксильных ионов. Такой раствор очень чувствителен к влиянию температуры и при повторном подогревании теряет розовый тон, который по охлаждении снова появляется.

Выполнение всех подобных опытов с основаниями проводилось в условиях, исключающих проникновение в раствор CO_2 из воздуха, что достигалось применением для колбочек пробок с U-образными трубками, наполненными натронной известью.

Рабочий раствор основания готовился в такой же последовательности. К равному объему исходного „нитрата“ в горячем состоянии, но уже без добавления индикатора прибавлялась небольшими порциями щелочь в количестве на 1—2 капли меньше, чем это было необходимо для получения переменного розового тона, установленного предыдущим титрованием.

Раствор после добавления щелочи снова доводился до кипения и охлаждался под колонкой с натронной известью.

Соответствующие разведения рабочих растворов основания получались дозировкой „нейтральной воды“ в процессе получения основания или непосредственно перед измерением pH раствора.

Во всех случаях величина pH для соответствующих разведений контролировалась колориметрическими измерениями. Сравнение велось со стандартной шкалой буферных смесей, которые для интервала $\text{pH} 6.77$ — 9.24 были приготовлены по Паличу ($1/5$ мол. борной кислоты и $1/20$ мол. буры), для $\text{pH} 9.36$ и выше были приготовлены по Зеренсену ($1/20$ мол. буры и $1/10$ мол. щелочи).

Окончательное значение стандартной шкалы определялось мною электрометрическим путем.

Методика, принятая при измерении pH , приготовления буферных смесей и индикаторов соответствовала описанной Кольтгофом (3).

На основании многократных измерений установлены значения pH для различных концентраций комплексного основания (табл. 1).

Были также приготовлены рабочие растворы солей. Для исследования брались такие соли, водные растворы которых с индикатором фенолфталеин показывали нейтральную реакцию. Употребляемые препараты были фирмы Мерка и Кальбаума. В тех же случаях, когда приходилось пользоваться препаратом без гарантии, последний многократно перекристаллизовывался, и этим достигалась его требуемая чистота. Во всех случаях состав препаратов устанавливался аналитически.

Номенклатура взятых солей и их весовое количество в граммах на литр дается в табл. 2.

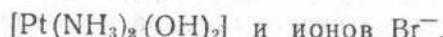
Таблица 1

Концентрация основания	Значения pH при 18°
M/ 100	9.23
M/ 200	9.04
M/ 300	8.97
M/ 400	8.89
M/ 500	8.78
M/ 600	8.73
M/ 800	8.62
M/1000	8.47

Таблица 2

Состав препарата	Количество препарата, г/л
KJ	3.3206
KBr	2.3804
KSCN	1.9434
NaCl	1.1691
Na ₂ SO ₄	2.8410
NaNO ₃	1.7001
SC N ₂ H ₄	1.5224
Na ₂ S ₂ O ₃ . 5H ₂ O	1.3801
Na ₂ C ₂ O ₄	4.9638
NaClO ₄ . H ₂ O	2.6798

Испытуемые растворы приготавлялись путем слияния эквимолекулярных растворов комплексного основания и соответствующих солей. Так, например, если раствор основания концентрации M/200 смешивался с равным объемом соли — KBr той же концентрации, то получался синтетический раствор концентрации M/400 относительно содержания в этом растворе взаимодействующих частей:



В таком порядке готовились все испытуемые растворы различных концентраций.

Для проведения опыта с определенной концентрацией данной соли одновременно для испытания ставилась серия образцов. Методика определений сводилась к следующему.

В пробирки из прозрачного стекла, одинакового диаметра и тщательно отмытые, просасывался воздух, лишенный углекислоты, прибавлялось пипеткой по 1.5 см³ раствора основания и соли данной концентрации (M/300). В некоторые из них добавлялось по 3 капли индикатора, и сейчас же производилось сравнение со стандартной шкалой буферных смесей.

Данный синтетический раствор концентрации M/600 считался пригодным, если найденное значение pH для этой концентрации соответствовало значениям шкалы для этой же концентрации (M/600), найденной непосредственно для основания.

Найденное значение pH в этом случае принималось за исходную величину.

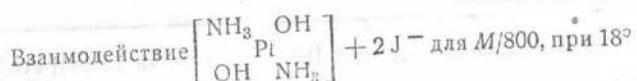
Вторая часть плотно закрытых пробирок с этим раствором без индикатора помещалась в термостат при данной температуре. В тех же условиях помещались и пробирки с индикатором, в которых производилось определение.

Через определенные промежутки времени пробирки с индикатором снова сравнивались со стандартной шкалой. Промежуток времени между

измерениями и найденные значения pH сводились в таблицу (табл. 3). Измерения производились до тех пор, пока последнее значение pH не повторялось. Этот момент достижения равновесия реакции и принимался за конечное состояние. После этого производилось испытание контрольных (без добавления индикатора) пробирок. К одной из таких пробирок добавлялось равное количество индикатора и производилось измерение pH, а через некоторое время таким же образом испытывалась вторая контрольная пробирка.

Такая система была выбрана с целью исключения возможных неточностей в работе.

Таблица 3



Время наблюдения, час.-мин.	pH	Время наблюдения, час.-мин.	pH
8 — 45	8.60	16 — 00	9.18
9 — 00	8.78	19 — 00	9.23
10 — 00	8.92	21 — 00	9.31
11 — 00	8.97	23 — 00	9.45
12 — 00	9.04	10 — 00	9.54
13 — 00	9.11	14 — 00	9.54

Опыт показал, что при комнатной температуре конечные показания в обеих сериях пробирок между собой хорошо сходятся.

Помимо наблюденной стабильности pH испытуемого раствора, что указывает на равновесное состояние между взаимодействующими частями, обстоятельство это подтверждалось дополнительным опытом. Так, например, если к пробирке с концентрацией $M/400$ (KBr), где pH в момент равновесия достигло своего предела и оказалось равным 9.3, добавить несколько кристалликов соли KBr, то pH снова возрастает и практически достигает предела окраски индикатора. В этом случае происходит сдвиг равновесия.

Во избежание ошибок в исследовании опыты повторялись с растворами оснований, приготовленными в разное время, а для ряда случаев производились измерения pH с двумя индикаторами: фенолфталеином и тимоловым синим. Обычно наблюдалась в этих случаях вполне удовлетворительная сходимость.

Было обращено большое внимание на выбор концентраций, при которых производились измерения pH с различными заместителями. Интервал их в каждом отдельном случае устанавливался опытным путем. Для соответствующих комбинаций концентрации выбирались с таким расчетом, чтобы значение pH растворов (начальных и конечных) укладывалось в пределах шкалы сравнения буферных смесей при взятом индикаторе.

Подбор соответствующих концентраций растворов при измерениях является важным моментом в случае энергичных заместителей еще и по соображениям сохранения целостности другой (аммиачной) части внутренней сферы комплексного основания. Могло бы оказаться, что ионы (J^-), обладающие большой энергией вхождения во внутреннюю сферу комплекса при большой действующей массе, смогли бы вытеснить из внутренней сферы комплекса не только OH^- -ионы, но и молекулы аммиака. В этом случае накопление в растворе свободного аммиака дополнительно увеличило бы щелочность испытуемого раствора, в резуль-

тате чего была бы искажена действительная картина, а полученные данные не находились бы в соответствии с поставленной задачей. Поэтому для заместителей J^- , SCN^- , $S_2O_3^-$ была принята концентрация от $M/600$ до $M/1000$, причем в каждом отдельном случае в растворе данной концентрации производилось дополнительное испытание на аммиак с реактивом Несслера.

Постоянные наблюдения в этом отношении показали, что при установленных концентрациях внутрисферный аммиак никаких изменений не претерпевает.

Предполагалось полученные в результате подобных исследований данные использовать при вычислении величин констант равновесия для взаимодействующих пар. Поэтому, с целью выяснения действительной природы процесса, определения в большинстве случаев были выполнены при двух различных температурах и разбавлениях.

Накопленный по этому вопросу цифровой материал, применительно к отдельным заместителям, собран в сводную табл. 4.

Таблица 4

$[Pt(NH_3)_2(OH)_2] + 2 X^-$		$t = 18^\circ$		$t = 40^\circ$	
значение X	концентрация раствора	Величина pH растворов			
		начальная	конечная	начальная	конечная
$S_2O_3^-$	$M/800$	8.60	10.38	—	—
	$M/1000$	8.47	10.00	—	—
J^-	$M/800$	8.60	9.54	8.60	9.77
	$M/1000$	8.47	9.45	8.47	9.66
SCN^-	$M/800$	8.60	9.50	—	—
	$M/1000$	8.47	9.41	—	—
SCN^-	$M/800$	8.60	9.45	8.60	9.66
	$M/1000$	8.47	9.37	8.47	9.54
NO_2^-	$M/200$	9.04	9.63	9.04	9.84
	$M/400$	8.89	9.34	8.89	9.50
Br^-	$M/200$	—	—	9.04	9.54
	$M/400$	—	—	8.89	9.23
C_6H_5N	$M/200$	—	—	9.04	9.27
	$M/400$	—	—	8.89	9.04
$3 Cl^-$	$M/200$	—	—	9.04	9.54
	$M/400$	—	—	8.89	9.23
NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-	$M/200$	—	—	9.04	9.04
	$M/400$	—	—	8.89	8.89

Ввиду того, что ион тиосульфата занимает такое особенное положение, для него были определены значения pH для разведений также $M/1200$, $M/1600$, $M/2000$. В этих случаях начальные значения pH испытуемого раствора приходилось брать по экстраполяции. Во всех случаях удалось получить данные только для 18° ; при повышенной температуре процесс проходит практически мгновенно и достигает предела чувствительности индикатора в щелочной области.

Для тиомочевины получить данные для 40° не удалось, так как раствор при этой температуре быстро бурел, что, видимо, связано с нарушением целостности комплексной молекулы.

Для растворов с бромом, пиридином и хлором соответствующие данные удалось получить только для 40° . Для хлора реакция велась при

повышенном в три раза содержании действующей массы этих ионов, что соответствующим образом учитывалось при дальнейших расчетах.

Относительно последней группы ионов (NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-) получить данных не удалось, несмотря на варьирование в широком интервале концентрации и температуры. Раствор основания сохранял свою исходную окраску, что свидетельствует о неизменности находящегося в растворе комплексного основания.

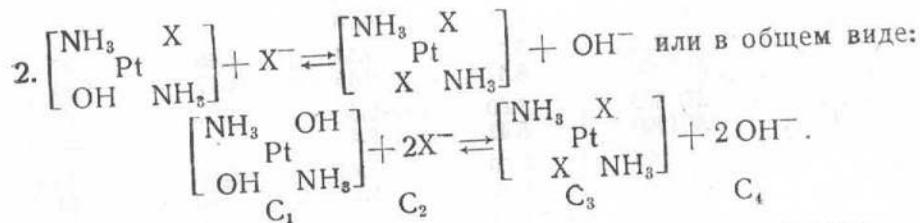
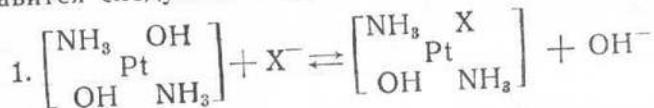
Поскольку рассмотренные выше процессы взаимодействия комплексного основания с различными заместителями равновесны, поскольку для них оказалось возможным вычислить константу равновесия K . Последняя, как известно, должна удовлетворять следующим правилам:

1) в пределах данной температуры должно оставаться неизменным ее значение с изменением концентрации;

2) с увеличением температуры ее значение возрастает.

Рассматривая приведенное раньше уравнение равновесия, необходимо иметь в виду, что в действительности процесс взаимодействия между комплексным основанием и различными заместителями пойдет расщепленно по ступеням диссоциации взятого основания, которое является двухосновным.

Это представится следующими уравнениями:



Тогда константа равновесия K для этого выражения будет:

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{X}_2]}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2] \cdot [\text{X}^-]^2}.$$

Пусть для суммарного уравнения равновесия будут: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 — равновесные концентрации; C'_1 , C'_2 , C'_3 , C'_4 — исходные концентрации. Значение C_4 непосредственно измеряется на опыте, а все значения исходных концентраций известны. Для вычисления значений неизвестных равновесных концентраций C_1 , C_2 , C_3 их можно выразить соответственно через известные:

$$C_3 = \frac{C_4 - C'_4}{2}; \quad C_2 = C'_2 - (C_4 - C'_4);$$

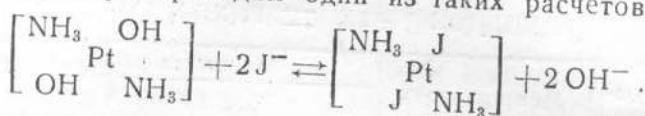
$$C_1 = C'_1 - C_3 = C'_1 - \frac{C_4 - C'_4}{2}.$$

В окончательном виде выражение константы равновесия представится следующим образом:

$$K = \frac{[C_4]^2 \cdot \left[\frac{C_4 - C'_4}{2} \right]}{\left[C'_1 - \frac{(C_4 - C'_4)}{2} \right] \cdot [C'_2 - (C_4 - C'_4)]^2}.$$

Это последнее уравнение и послужило для расчетов константы равновесия применительно к различным заместителям.

В качестве примера приводим один из таких расчетов для реакции



Концентрации $M/800$ при 18°C , где было найдено начальное значение $\text{pH} = 8.60$, конечное $\text{pH} = 9.54$:
исходные концентрации:

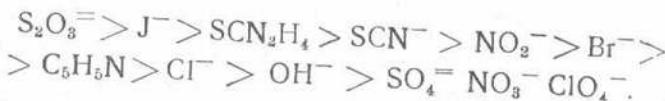
$$\begin{aligned} C_1' &= 1.25 \cdot 10^{-3}; \quad C_2' = 2.5 \cdot 10^{-3}; \\ C_4' &= 8.60; \quad \text{pOH} = 14.23 - 8.60 = 5.63; \\ [\text{OH}^-] &= 10^{0.37} \cdot 10^{-6} = 2.34 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Равновесные концентрации:

$$\begin{aligned} C_4 &= 9.54; \quad \text{pOH} = 14.23 - 9.54 = 4.69; \\ [\text{OH}^-] &= 10^{0.31} \cdot 10^{-5} = 2.04 \cdot 10^{-5}; \\ C_3 &= \frac{2.04 \cdot 10^{-5} - 2.34 \cdot 10^{-6}}{2} = 0.903 \cdot 10^{-5}; \\ C_2 &= 2.5 \cdot 10^{-3} - 1.806 \cdot 10^{-5} = 2.48 \cdot 10^{-3}; \\ C_1 &= 1.25 \cdot 10^{-3} - 0.903 \cdot 10^{-5} = 1.24 \cdot 10^{-3}; \\ K &= \frac{[C_4]^2 \cdot [C_3]}{[C_1] \cdot [C_2]} = \frac{[2.04 \cdot 10^{-5}]^2 \cdot [0.903 \cdot 10^{-5}]}{[1.24 \cdot 10^{-3}] \cdot [2.48 \cdot 10^{-3}]^2} = 0.4916 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Вычисленные подобным же образом значения констант равновесия для других исследованных заместителей приводятся в табл. 5.

На основании значений констант равновесия, приведенных в табл. 5, все изученные кислотные остатки и некоторые нейтральные молекулы могут быть расположены в соответствующий ряд, где величина константы будет уменьшаться слева направо:



Этот ряд (относительно некоторых членов) хорошо совпадает с последовательностью размещения по поляризуемости:

$$\alpha = 10^{-24}: \quad \begin{array}{ccccc} \text{J}^- & > & \text{Br}^- & > & \text{Cl}^- & > & \text{OH}^- & > & \text{SO}_4^{2-} \\ 7.49 & & 4.86 & & 3.54 & & 1.55 & & 1.44 \end{array}.$$

К сожалению, число сложных неорганических ионов и нейтральных молекул, для которых определено значение поляризуемости, весьма ограничено, поскольку это представляет весьма трудную и не всегда выполнимую задачу.

Применительно к ионам галогенов обращает на себя внимание удивительное совпадение в соотношении между отдельными ионами в рядах, образованных по величинам констант равновесия и по значениям поляризуемости.

Сами по себе численные значения констант равновесия могут служить мерой склонности к комплексообразованию в данном ряду анионов и нейтральных молекул.

Таблица 5

Значение констант равновесия для выражения



Взаимодействующий заместитель <i>X</i>	Молекулярная концентрация	Константа равновесия <i>K</i> при	
		18°	40°
$\text{S}_2\text{O}_3^=$	<i>M</i> /800	$0.47 \cdot 10^{-4}$	—
	<i>M</i> /1000	$0.45 \cdot 10^{-4}$	—
	<i>M</i> /800	$0.49 \cdot 10^{-6}$	$0.25 \cdot 10^{-5}$
	<i>M</i> /1000	$0.52 \cdot 10^{-6}$	$0.23 \cdot 10^{-5}$
SCN_2H_4	<i>M</i> /800	$0.37 \cdot 10^{-6}$	—
	<i>M</i> /1000	$0.39 \cdot 10^{-6}$	—
SCN^-	<i>M</i> /800	$0.25 \cdot 10^{-6}$	$0.12 \cdot 10^{-5}$
	<i>M</i> /1000	$0.29 \cdot 10^{-6}$	$0.10 \cdot 10^{-5}$
NO_2^-	<i>M</i> /200	$0.51 \cdot 10^{-7}$	$0.23 \cdot 10^{-6}$
	<i>M</i> /400	$0.45 \cdot 10^{-7}$	$0.16 \cdot 10^{-6}$
Br^-	<i>M</i> /200	—	$0.28 \cdot 10^{-8}$
	<i>M</i> /400	—	$0.27 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	<i>M</i> /200	—	$0.21 \cdot 10^{-8}$
	<i>M</i> /400	—	$0.25 \cdot 10^{-8}$
Cl^-	<i>M</i> /200	—	$0.78 \cdot 10^{-9}$
	<i>M</i> /400	—	$0.88 \cdot 10^{-9}$
NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}\text{ClO}_4^-$	$<\text{OH}^-$	$<\text{Cl}^-$	—

Вместе с этим представляется замеченный случай косвенного определения величины поляризуемости для сложных молекулярных групп $\text{S}_2\text{O}_3^=$, SCN^- , SCN_2H_4 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, для которых эта величина не может быть найдена принятыми в этой области методами.

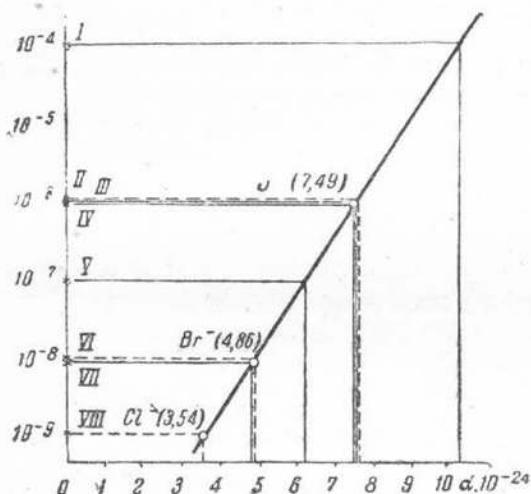
Можно допустить, что склонность к комплексообразованию для галоидов находится в непосредственной зависимости от величины поляризуемости их иона. Эта величина для галоидов с большой степенью точности определена различными способами. Поскольку в нашем ряду значений констант равновесия через определенные интервалы расположены ионы галоидов, для которых известна поляризуемость, из графических сопоставлений можно получить соответствующие значения поляризуемости и для всех остальных членов ряда (фиг. 1). На оси абсцисс отложены числовые значения коэффициента поляризуемости α , а на оси ординат величины *K*. По данным этих значений для ионов галоидов проводится линия, которая оказывается прямой и графически показывает взаимозависимость для этих ионов. Допуская и в отношении всех остальных заместителей сохранение такой же прямолинейной зависимости, получаем по значениям *K*, отложенным на оси ординат, соответствующие значения α на оси абсцисс. Для всех остальных членов ряда эти данные приводятся в табл. 6.

Для галогенов величина коэффициентов поляризуемости вычислена из их рефракции в газообразном состоянии. Ряд этот при качественном сравнении с фактическим, опытным материалом не имеет заметных отклонений.

Интересно, что группа (J^- , SCN_2H_4 , SCN^-) таких сильных координационных заместителей имеет почти одинаковой величины коэффициент α .

Полученные числовые значения характеризуют прочность связи заместителей с центральным атомом — двухвалентной платиной.

Совершенно неожиданным оказалось, что в этом ряду максимальное значение K и α пришлось на долю иона тиосульфата, который как координационный заместитель у платины почти неизвестен.



Фиг. 1. Значения поляризуемости для ионов галоидов

Таблица 6

Заместители	$\alpha \cdot 10^{-24}$
$S_2O_3^{2-}$	10.18
J^-	7.49
SCN_2H_4	7.47
SCN^-	7.45
NO_2^-	6.20
Br^-	4.86
C_5H_5N	4.80
Cl^-	3.54

Принимая высокое численное значение α для иона $S_2O_3^{2-}$, приходилось допустить, что этот ион обладает исключительно большой способностью к неионогенному сочетанию с двухвалентной платиной. Такая способность по аналогии с тиомочевиной, видимо, может быть объяснена тем, что и ион $S_2O_3^{2-}$ должен осуществлять свою связь с платиной так же, как и тиомочевина посредством атома серы.

Предпринятые мною в этом направлении специальные исследования блестяще подтвердили все предположения (4).

В действительности оказалось, что тиосульфатный остаток легко вытесняет из внутренней сферы комплекса даже такие сильные заместители, какими являются иод и тиомочевина.

С другой стороны, нижние члены ряда ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , как известно, обладают очень небольшими возможностями к комплексообразованию.

Все эти данные с убедительностью подтверждают развитые здесь положения.

В последнее время Горемыкину (5) удалось на соединениях с палладием качественно подтвердить этот ряд.

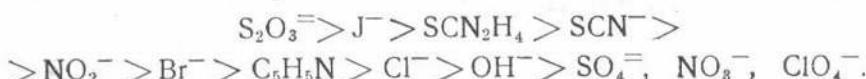
Исследования по дальнейшему применению этого метода продолжаются.

Выводы

1. Явление подщелачивания раствора комплексного основания при действии нейтральных солей может быть использовано как метод для определения координационной цепкости у ряда заместителей с атомом двухвалентной платины.

2. Впервые удалось численно охарактеризовать координационную цепкость вычисленными из равновесных процессов константами для отдельных заместителей.

В смысле координационной активности изученные заместители могут быть расположены в ряд:



3. Исходя из данных констант равновесия, можно подойти к определению величины поляризуемости для сложных молекулярных групп.

4. Установлена исключительная активность иона тиосульфата, что дало возможность получить большое число новых комплексных соединений с платиной.

Поступило в редакцию 10 декабря 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков. Acta Physicochimica URSS 3, № 5 (1935).
2. Д. И. Рябчиков. Изв. Сект. платины, 15 (1938).
3. И. Кольтгоф. Применение цветных индикаторов. 1929.
4. Д. И. Рябчиков. ДАН СССР 18, № 1 (1938), 27, № 4, 7 (1940); 28, № 3 (1940).
5. В. И. Горемыкин. Тезисы доклада на II совещании по комплексным соединениям (1940).