

Б. В. ПТИЦЫН, В. А. ГОРЮХИНА и П. А. ХОДУНОВ

**О ВЛИЯНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО  
ПОТЕНЦИАЛА НА МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ  
КООРДИНАЦИОННО-СВЯЗАННОЙ СЕРЫ \***

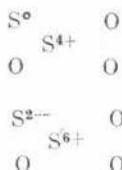
Согласно современным представлениям, состояние координированной серы в ионе тиосульфата близко к атомному. На это указывают многочисленные данные, из которых следует упомянуть об обмене, идущем лишь в незначительной степени между координированной серой тиосульфата и сульфидной серой (Вог и Либби [1]), и о вычислении рефракции координированной серы тиосульфата, произведенном А. А. Гринбергом [2], которое показало, что рефракция тиосульфатной серы очень сильно снижена по сравнению с рефракцией свободного иона  $S^{2-}$ .

Общеизвестно, что ион тиосульфата — хороший восстановитель, чрезвычайно склонен к комплексообразованию и обладает весьма значительным транс-влиянием. Последнее его свойство следует из первого, ибо, как впервые отметил А. А. Гринберг [2], транс-влияющая сила аддепда связана с его восстановительными свойствами. В этой же работе Гринберг пишет, что координация сильных восстановителей около иона двухвалентной платины затрудняет его окисление, что следует из сравнения легкой окисляемости  $[PtCl_4]'$ , трудной окисляемости  $[Pt(NO_2)_4]'$ ,  $[Pt(SCN)_4]'$  и почти полного отсутствия окисляемости у соли Цейзе  $[PtC_2H_4Cl_3]'$ . Это объясняется образованием ковалентных связей с участием валентных электронов двухвалентной платины. Развивая эту мысль и принимая, что величина транс-влияния и тенденция к комплексообразованию возрастают параллельно, мы приходим к выводу, что тенденция к комплексообразованию будет также возрастать с усилением восстановительных свойств аддепда и что взаимодействие аддепда с центральным ионом, приводящее к образованию координационной связи, следует рассматривать как окислительно-восстановительное взаимодействие. Такое взаимное ослабление восстановительных свойств, которое наблюдается у вышеупомянутых соединений двухвалентной платины, или, иными словами, взаимное окисление, следует рассматривать как фиксацию электронов, обусловливающих наличие этих восстановительных свойств, и оно является столь же естественным, как и уменьшение восстановительных свойств молекулы водорода по сравнению с двумя атомами водорода. Короче говоря, когда две частицы, обладающие восстановительными свойствами, вступают друг с другом в ковалентную связь, то это следует рассматривать как взаимное окисление. Отсюда возникает естественное предположение, нельзя ли измерять тенденцию к комплексообразованию или

\* Доложено на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 21—25 апреля 1948 г.

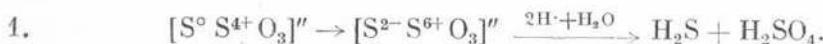
степень ковалентности связи тем потенциалом, при котором происходит окисление данной частицы, ибо этот нормальный окислительно-восстановительный потенциал связан, как известно, с энергией отрыва электрона, которая в свою очередь должна входить в выражение, определяющее вес ковалентной структуры.

Возвращаясь к характеристике восстановительных свойств иона тиосульфата, мы прежде всего должны рассмотреть те пути, по которым может происходить окисление этого иона. В работе одного из нас [3] уже отмечалось, что при взаимодействии окислителя с ионом тиосульфата этот последний будет ориентироваться по отношению к окислителю своим наиболее поляризованным участком, а именно: координированной серой. Первым результатом такой ориентировки будет контрольная поляризация этой серы с переводом ее в состояние, близкое к  $S^{2-}$ , в результате чего становится возможным образование  $H_2S$ , которое рассматривается как первая стадия окисления тиосульфата. Подобная же мысль была еще раньше высказана А. А. Гринбергом [2], предположившим, что координация иона тиосульфата около центрального иона влечет за собой переход иона тиосульфата из состояния

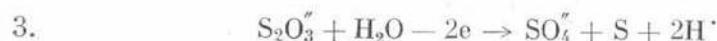


что должно сопровождаться увеличением эффективной рефракции серы.

Таким образом, различные стадии окисления иона тиосульфата могут быть изображены следующими схемами:



Эта предварительная стадия должна наблюдаться при действии любых окислителей, в том числе и водородных ионов.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель настоящей работы — определение тех потенциалов, которые характеризуют процессы, протекающие по 2, 3 и 4-й схемам. При этом следует иметь в виду, что образующиеся тетратионат и свободная сера могут в свою очередь окисляться тем же окислителем при более высоком потенциале. Следовательно, чтобы картина была целой, мы задались целью определить также потенциал окисления тетратионата и свободной серы. В качестве окислителя мы выбрали иод, гладко окисляющий тиосульфат по второй схеме в нейтральном или слабокислом растворе. В литературе имеются лишь отрывочные указания о возможности более глубокого окисления тиосульфата иодом. Так, Кольтгоф [4] отмечает, что спиртовый раствор иода, обладающий более высоким окислительным потенциалом, способен частично окислить тиосульфат в сульфат.

## 1. Влияние концентрации этилового спирта на потенциал раствора иода и на течение реакции между иодом и тиосульфатом

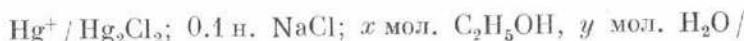
Для того чтобы иметь возможность получать растворы иода с достаточно высоким окислительным потенциалом, мы пользовались спиртоводными растворами иода, в которых понижению концентрации иодида не ставится никакого предела в отличие от водных растворов, где этим пределом является ничтожная растворимость иода в чистой воде. При пользовании спиртоводными растворами иода мы, однако, сразу же сталкиваемся с принципиальной проблемой, заключающейся в возможности сравнения друг с другом потенциалов, измеренных в различных растворителях. Кроме того, необходимо было выяснить, не влияет ли присутствие спирта на реакцию между иодом и тиосульфатом, т. е. протекает ли эта реакция одинаково в водных и спиртоводных растворах, при условии, что окислительный потенциал в обоих случаях одинаков.

В настоящее время принято считать, что количественное сравнение потенциалов, измеренных в разных растворителях, не имеет смысла, во-первых, потому, что положение условного нуля потенциалов может быть совершенно иным и, во-вторых, потому, что на границе соприкосновения двух растворителей может возникнуть совершенно неопределенная разность потенциалов. Мы, конечно, отнюдь не задавались целью искать какие-либо пути решения этой проблемы. Наша цель была значительно более скромной. Нам нужно было хотя бы приблизительно оценить ту поправку, которую следует вводить при измерении потенциалов в спиртоводных растворах, и, следовательно, получить возможность как-то сопоставить окислительно-восстановительные потенциалы в спиртоводных и водных растворах. Для этого мы сделали попытку оценить влияние концентрации спирта на потенциал того стандартного электрода, которым мы пользовались при измерении потенциалов спиртоводных растворов иода, а именно:

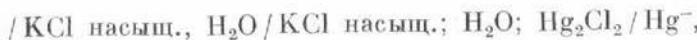


причем концентрация спирта в стандартном электроде и в измерявшемся растворе была одинаковой. Мы измеряли потенциал следующего элемента:

I



II



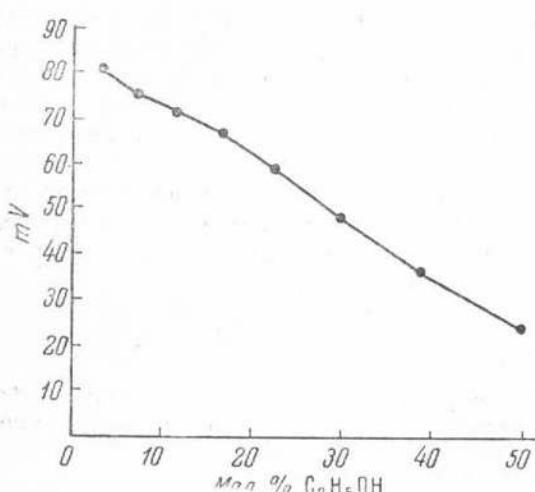
постепенно увеличивая концентрацию спирта в первом полуэлементе. Полученные результаты приведены на фиг. 1. Было обнаружено, что увеличение концентрации спирта снижает потенциал, причем эта зависимость изображается прямой линией, начальная точка которой при концентрации спирта, равной нулю, отвечает теоретической разности потенциалов между 0.1 н. NaCl и насыщенным KCl каломельными электродами. Мы отдаем себе полный отчет в том, что эта суммарная поправка складывается из нескольких факторов с неизвестными знаками, а потому является весьма приближенной и дает, строго говоря, лишь порядок величины. Для применявшихся нами растворов, содержавших 70% спирта (38.5 мол. %), эта поправка составляет + 37 мВ, т. е. она относительно

Таблица 1

Результаты титрования тиосульфатом спиртового 0.1 н. раствора  $J_2$ , приготовленного без иодида

	$E_h$ (в мВ)	Соотношение мл $J_2$ /мл $Na_2S_2O_3$
Титрование после разбавления водой в 50 раз, т. е. в 2%-ном спиртовом растворе, в присутствии иодида	560	1.070
Титрование без разбавления водой, т. е. в 100%-ном спиртовом растворе, в присутствии иодида	550	1.072
Титрование без разбавления водой и без иодида	850	1.103

невелика по сравнению с теми интервалами потенциалов, которые характеризуют различные стадии изучавшихся нами реакций.



Фиг. 1. Влияние концентрации  $C_2H_5OH$  на потенциал каломельного электрода

реакция окисления этилового спирта иодом в наших условиях



Для этого мы помещали в герметически закрытые сосуды равные объемы спиртового раствора иода и через определенные промежутки времени вливали их в 200 мл воды, содержащей  $NaJ$ , и титровали тиосульфатом.

Были получены следующие результаты:

Опыт № 1. Взято 20.00 мл 0.0943 н.  $J_2$ , т. е. 1.886 мг-экв.  $J_2$   
 Через 3 суток осталось 1.864 мг-экв.  $J_2$   
 » 7 » 1.836 »  $J_2$   
 Убыль за сутки 0.007 мг-экв.  $J_2$

Специальные опыты показали, что присутствие этилового спирта совершенно не влияет на протекание реакции между иодом и тиосульфатом при условии одинакового окислительного потенциала. Результаты титрования спиртового 0.1 н. раствора иода, приготовленного без иодида в разных условиях, приведены в табл. 1.

В первых двух случаях в растворе после титрования нельзя было обнаружить даже следов сульфата, в третьем случае реакция на сульфат была ясно положительной.

Представлялось также существенным выяснить, с какой скоростью протекает в наших условиях

Опыт № 2. Взято 20.00 мл 0.0933 н.  $J_2$ , т. е. 1.866 мг-экв.  $J_2$   
 через 4 суток осталось 1.838 мг-экв.  $J_2$   
 Убыль за сутки 0.007 мг-экв.  $J_2$

Таким образом, в 0.1 н. спиртовом растворе при комнатной температуре за 24 часа вступает в реакцию со спиртом 0.007 мг-экв.  $J_2$ , или примерно 0.4% исходного его количества. Этой поправкой во всех опытах, продолжительность которых менее суток, можно вполне пренебречь.

## 2. Влияние величины окислительно-восстановительного потенциала на течение реакции между иодом и тиосульфатом

Во всех опытах применяли 0.1 н. раствор иода в 70%-ном спирте, т. е. содержащий 38.5 мол. % спирта. Потенциал этого раствора регулировали прибавлением  $NaJ$ . Опыт ставили следующим образом: к определенному объему 0.1 н. раствора иода прибавляли небольшими порциями в течение 1 часа при перемешивании определенный объем 0.1 н. раствора тиосульфата при непрерывном контроле потенциала. После этого смесь оставляли на 1 час и затем, после измерения потенциала, к раствору добавляли большой избыток  $NaJ$  и производили определение вступившего в реакцию иода обратным титрованием тиосульфатом. В следующем опыте определяли потерю иода вследствие его летучести. Полученные данные, являющиеся средними из ряда опытов, приведены в табл. 2, которая построена следующим образом: в первой графе помещен начальный потенциал раствора иода, характеризующий окислительные свойства той среды, в которую попадают первые порции прибавляемого тиосульфата; во второй графе дано количество взятого в опыт раствора иода, а в третьей — количество прибавленного тиосульфата; четвертая графа содержит общий расход иода на окисление тиосульфата как до тетратионата, так и до сульфата и серы; в пятой и шестой графах помещены результаты качественных проб на  $SO_4^{2-}$  и S; седьмая графа содержит избыточный расход иода по сравнению с тем его количеством, которое требуется на окисление тиосульфата в тетратионат ( $d = c - b$ ); наконец, последняя графа для потенциалов от 530 до 637 mV включительно содержит процент полного окисления тиосульфата в серу и сульфат, т. е.  $\frac{100d}{2b}$ , а для потенциалов от 690 до 902 mV — процент полного окисления тиосульфата в сульфат, т. е.  $\frac{100d}{8b}$ , так как расход иода на окисление тиосульфата в серу и сульфат в два раза, а на полное окисление в сульфат — в восемь раз больше того количества иода, которое требуется на образование тетратионата. Этот расчет сделан исходя из тех соображений, что, как это будет видно из дальнейшего, полное окисление тиосульфата в сульфат становится возможным лишь при потенциалах выше 700 mV, ибо до этого потенциала молекулярная сера иодом не окисляется.

Данные этой таблицы показывают, что с возрастанием потенциала увеличивается расход иода сверх того его количества, которое необходимо для окисления взятого тиосульфата в тетратионат, и растет процент полного окисления тиосульфата. Во всех случаях в растворе образуется сульфат. Образование серы удалось констатировать везде, кроме растворов с потенциалами ниже 637 mV, где ее количество, очевидно, настолько мало, что, возможно, находится уже в пределах растворимости ее в спиртоводном растворе. Анализируя цифры этой таблицы, мы приходим к выводу, что окисление тиосульфата в сульфат и серу начинается при потенциале примерно 550 mV, так как при более низких потенциалах общий

Таблица 2

Влияние величины окислительно-восстановительного потенциала на течение реакции между иодом и тиосульфатом

$E_h$ нач. (в мВ)	Взято 0.1 н.		Общий расход 0.1 н. $J_2$	$SO_4^{''}$	S	Избыток 0.1 н. $J_2$		% полного окисления
	$J_2$	$Na_2S_2O_3$				$d$		
	$a$	$b$				(в мл)		
	(в мл)							
902	79.73	1.99	10.93	Есть	Есть	8.94	56.1 *	
802	79.86	1.98	8.60	»	»	6.62	41.8 *	
746	79.62	1.98	6.54	»	»	4.53	28.6 *	
690	79.70	2.38	4.73	»	»	2.35	12.3 *	
637	80.80	3.17	3.95	»	Нет	0.78	12.4 **	
598	80.47	11.11	11.32	Следы	»	0.21	0.96 **	
553	30.01	19.84	20.02	»	»	0.18	0.44 **	
530	19.93	16.73	16.72	Нет	»	0	0	

\* До сульфата.

\*\* До сульфата и серы.

расход иода совпадает с тем его количеством, которое идет на образование тетратионата.

### 3. Потенциал окисления тетратионата и серы

Для определения этого потенциала, при котором начинают окисляться тетратионат и сера, опыты ставились следующим образом. В одной серии опытов к определенному объему 0.1 н. раствора иода в 70% -ном этиловом спирте, потенциал которого регулировали содержанием в нем  $NaJ$ , прибавляли 1 мл 0.1 М раствора  $Na_2S_4O_6$ , содержащий 0.0270 г  $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ , а в другой серии — 1 мл раствора серы в бензоле, содержащий 0.014 г S. Концентрация спирта в применявшемся растворе настолько велика, что при прибавлении к нему бензольного раствора серы он оставался совершенно однородным, и никакого выделения серы не наблюдалось. Потенциал измеряли в начале и в конце прибавления тетратионата и серы, после чего растворы оставляли на 1 час и затем обратно титровали тиосульфатом. Полученные данные, являющиеся средними из многочисленных опытов, сведены в табл. 3 и 4.

Из этих таблиц яствует, что тетратионат начинает окисляться иодом при потенциале 550 мВ, а сера — при 700 мВ, так как при более низких потенциалах расход иода на окисление  $S_4O_6^{''}$  и S практически равен нулю.

При том потенциале, при котором начинает окисляться сера, т. е. при 700 мВ, тетратионат окисляется на 15%. При окислении тетратионата нам удалось констатировать образование как сульфата, так и серы, причем не во всех случаях, а только при наиболее высоких значениях потенциала. Невозможность констатировать продукты окисления тетратионата при более низких потенциалах может быть объяснена тем, что при одном и том же избыточном расходе иода количество сульфата, образующееся при окислении тетратионата, будет в 1.75 раз, а при окислении серы — в 3 раза меньше, чем при окислении тиосульфата, что следует из уравнений реакций



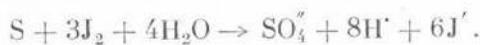


Таблица 3

Потенциал окисления  $\text{S}_4\text{O}_6^{''}$ 

$E_h$ нач. (в мВ)	Расход 0.1 н. $\text{J}_2$ (в мл)	% окисления $\text{S}_4\text{O}_6^{''}$
904	7.11	57.5
790	5.49	44.45
654	0.85	6.88
630	0.51	4.14
596	0.29	2.36
572	0.10	0.83
554	0.06	0.51
542	0.02	—

Таблица 4

## Потенциал окисления S

$E_h$ нач. (в мВ)	Расход 0.1 н. $\text{J}_2$ (в мл)	% окисления S
900	0.27	1.02
800	0.22	0.84
753	0.17	0.66
726	0.13	0.48
695	0.11	0.42
660	0.01	—

Наличие серы в продуктах окисления тетратионата указывает на принципиальную возможность окисления тетратионата в сульфат как непосредственно, так и с промежуточным образованием серы. В настоящее время мы еще не располагаем данными для выбора того или иного пути.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании проведенного исследования мы приходим к следующим выводам. При приливании тиосульфата к раствору иода с потенциалом выше 550 и ниже 700 мВ происходит мгновенное образование тетратионата, медленно окисляющегося далее в сульфат и серу, и, независимо от этого, окисление тиосульфата в серу и сульфат. Тетратионат не должен являться промежуточным звеном при этой последней реакции, хотя потенциал ее практически совпадает с потенциалом окисления тетратионата. На это указывает обнаруженный одним из нас [3] уже давно факт значительно более медленного окисления тетратионата по сравнению с тиосульфатом. Потенциал 550 мВ, выше которого уже начинается окисление тетратионата и более глубокое окисление тиосульфата, практически равен нормальному потенциальному иода, и, следовательно, если бы под был лишь немного более сильным окислителем, то метод иодометрии стал бы во всяком случае сомнительным.

При потенциалах выше 700 мВ начинает медленно окисляться молекулярная сера, так что в этой области потенциалов становится возможным количественное окисление тиосульфата в сульфат. Следует подчеркнуть, что этот потенциал относится к окислению именно молекулярной серы, растворенной в бензоле. Можно думать, что окисление атомной серы, образующейся при окислении тиосульфата, будет происходить легче, и тогда эта граница расположится ниже.

Следовательно, при потенциалах до 550 мВ конечным устойчивым продуктом окисления тиосульфата должен быть тетратионат, в области потенциалов от 550 до 700 мВ — сера и сульфат, а выше 700 мВ — сульфат.

Из вопросов, оставшихся неразрешенными, представляют интерес оценка сравнительной скорости окисления тетратионата и серы и выяснение тех условий, при которых тиосульфат количественно окисляется иодом в сульфат.

Если прибавить к полученным нами данным некоторые данные, имеющиеся в литературе, то мы приходим к следующему ряду состояний атома S в различных ее соединениях, расположенных в порядке возрастания потенциала их окисления (табл. 5).

Таблица 5

**Расположение соединений серы в порядке возрастания потенциала их окисления**

Состояние серы	Потенциал окисления (в мВ)	Примечание
Сульфидная сера $S^{--}$	-510	Нормальный редокс-потенциал [5]
Координированная сера ксанто-гената $[ROCSS]^-$	+ 80	Потенциал полускачка
Координированная сера тио-сульфата $[S_2O_3]^{--}$	304	То же
Координированная сера тетра-тионата $[S_4O_6]^{--}$	550	Потенциал начала окисления
Молекулярная сера $S_x^0$	700	То же

В верхнем члене этого ряда сера находится в ионном состоянии, а в нижнем члене — в атомном. В промежуточных членах те электроны, которые обусловливают восстановительные свойства, фиксированы с разной степенью прочности, и чем эта прочность больше, тем выше потенциал окисления. Но фиксация электронов, или, по старой терминологии, усиление поляризации иона  $S^{--}$ , означает постепенное увеличение веса атомного и уменьшение веса ионного состояния. На основании этого мы имеем право сказать, что в ионном состоянии сера является наиболее восстановленной, а в атомном — наиболее окисленной, и, действительно, можем рассматривать образование ковалентной связи как окислительно-восстановительное взаимодействие, а в таком случае мысль о возможности характеристики тенденции к комплексообразованию или степени ковалентности образуемой связи в комплексе при помощи соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов приобретает совершенно реальные очертания, хотя делать какие-либо количественные выводы из имеющихся в нашем распоряжении данных было бы пока еще преждевременным. Однако мы можем утверждать, что состояние координированной серы в тиосульфате, конечно, не ионное, но и не чисто атомное, а лежит между этими двумя крайними положениями ближе к атомному, что следует из потенциала ее окисления. Кроме того, мы можем предвидеть, что транс-влияние иона ксанто-гената должно быть того же порядка, что и для иона нитрита, и больше, чем для ионов тиосульфата и тетратионата.

## ВЫВОДЫ

Изучено влияние окислительного потенциала на реакцию между иодом и тиосульфатом. Определены потенциалы, характеризующие начало возникновения следующих процессов:

- 1) окисление тиосульфата иодом в серу и сульфат ( $550$  мВ);
- 2) окисление тетратионата иодом ( $550$  мВ);
- 3) окисление иодом свободной серы ( $700$  мВ).

Если на основании полученных и имеющихся в литературе данных расположить различные соединения серы в ряд по величине их потенциала окисления, то можно притти к выводу, что между степенью ковалентности связи и потенциалом окисления существует определенная зависимость.

Поступило в редакцию  
19 мая 1949 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Voge a. W. F. Libby. J. Am. Chem. Soc. **59**, 2474 (1937).
2. А. А. Гриинберг. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 350 (1943).
3. Б. В. Птицын. Докторская диссертация, 1944.
4. I. M. Kolthoff. Z. f. analyt. Chem. **60**, 341 (1921).
5. Колътгоф и Фурман. Потенциометрическое титрование, ГОНТИ, Л., 1935, стр. 325.