

А. А. ГРИНБЕРГ и Д. И. РЯБЧИКОВ

**О ПРИМЕНЕНИИ ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 1 XII 1936)

В одной из ранее опубликованных работ один из нас совместно с Б. В. Птицыным отметил факт неодинаково легкой окисляемости различных комплексных ионов двухвалентной платины. Так, было обнаружено, что ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ окисляется легче, чем $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$ и т. п. (1).

С другой стороны, также совместно с Б. В. Птицыным было найдено, что в некоторых случаях можно с помощью варьирования температуры опыта добиться того, чтобы комбинации восстановителей, при обыкновенной температуре титрующиеся с общим скачком, титровались раздельно. В частности это было констатировано применительно к потенциометрическому титрованию KMnO_4 и KBrO_3 системы $[\text{PtCl}_4]^- + [\text{IrCl}_6]^-$ (2).

В настоящей работе мы сделали попытку использовать эти два обстоятельства для получения нового доказательства правильности предложенных Вернером координационных формул для солей типа Магнуса. До самого последнего времени эти координационные формулы были обоснованы только реакциями обменного разложения. Недавно одному из нас удалось получить криоскопические доказательства (3). Все же предпринятые нами опыты представляют значительный интерес, ибо в случае удачи возник бы совершенно своеобразный физико-химический метод определения структуры ряда комплексов.

Мы начали с потенциометрического титрования классической зеленой соли Магнуса, которая при нагревании легко растворяется в разбавленной серной кислоте. Титрование велось как при посредстве KMnO_4 , так и KBrO_3 при обыкновенной температуре, а также при 85° . Однако на кривой титрования получался только один скачок, отвечающий окислению всей содержащейся в соединении двухвалентной платины. При переходе к цианистому аналогу соли Магнуса, т. е. к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{Pt}(\text{CN})_4]$, мы уже при визуальном титровании обнаружили резкую разницу в быстроте обесцвечивания KMnO_4 . Первая половина платины титруется исключительно гладко, между тем как по окончании титрования первой половины обесцвечивание каждой капли уже требует довольно продолжительного времени. Это явление медленного постепенного обесцвечивания KMnO_4 вообще характерно для окисления цианоплатинитов, т. е. соединений типа $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. При потенциометрическом титровании на кривой действительно получаются два скачка, которые с полной очевидностью свидетель-

ствуют о двухдальной природе соединения. При этом ясно, что первый скачок отвечает окончанию окисления иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, а второй окончанию окисления иона $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$. Если для сравнения протитровать соответствующий мономер, обладающий тем же эмпирическим составом, то доказательство строения еще выигрывает в наглядности, ибо в случае мономера получается только один скачок, отвечающий окислению всей платины.

Титрование цианистых комплексов KMnO_4 надо вести осторожно, прибавляя KMnO_4 небольшими порциями во избежание индуцированного окисления циана. После окисления всей платины вновь добавляемый перманганат продолжает постепенно обесцвечиваться очевидно за счет остатков CN . Природа продуктов, получающихся в результате этого последнего процесса, пока еще не выяснена. Кроме $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ мы изучили также соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$. При титровании $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ и соответствующих цис-транс-изомерных бромидов состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ KBrO_3 в солянокислом растворе мы получили следующие результаты:

1. При потенциометрическом титровании соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ на холоду на кривой титрования получается только один скачок, отвечающий окислению всей платины.

2. Если же титровать при нагревании ($85-90^\circ$), то обнаруживаются два скачка. Первый скачок соответствует окончанию окисления иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, а второй — окончанию окисления $[\text{PtBr}_4]^-$. Это может быть доказано следующим образом: если протитровать солянокислый раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]\text{KBrO}_3$ до первого скачка и затем добавить концентрированной HCl (по охлаждению раствора), то из раствора выделяется хлорид основания Гро.

Анализ хлорида дал следующие результаты:

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	48.18%Pt
Найдено » $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	47.83% »

Выход хлорида Гро составляет примерно 92% теоретического, рассчитанного по уравнению:

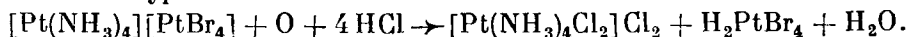


Таблица 1

Титрование $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ посредством KMnO_4
(1 см³=0.009522 г Pt), $t = 19^\circ$

Навеска = 0.1020 г, объем 400 см³ воды + 20 см³ 25% H_2SO_4

Вычислено для первого скачка	34.7% Pt
Найдено » » »	35.0% »
Вычислено » второго »	69.42% »
Найдено » » »	69.55% »

см ³	mv	Δ mv	см ³	mv	Δ mv	см ³	mv	Δ mv
				3.50*			1.00	
0.0	300		3.8	430	1.00	7.2	530	2.50
1.0	350	0.50	3.9	440	0.50	7.3	555	4.00
2.0	360	0.10	4.0	445	0.50	7.4	595	14.5*
3.0	370	0.10	4.5	470	0.10	7.5	740	3.50
3.2	370	0.00	5.5	480	0.10	7.6	775	1.00
3.5	378	0.27	6.5	490	0.33	7.8	795	0.25
3.6	383	0.50	6.8	500	0.50	8.0	800	
3.7	395	1.20	7.0	510				

Таблица 2

Титрование $\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Pt} \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{CN} \end{array} \right]$ при тех же самых условиях

Навеска=0.1176 г
 Вычислено . . . 69.42% Pt
 Найдено . . . 69.23% »

см ³	мг	Δ мг	см ³	мг	Δ мг	см ³	мг	Δ мг
0.0	280	0.02	4.5	280	0.10	8.4	336	1.10
1.0	282		5.0	280		8.5	347	1.10
2.0	280		7.0	280		8.6	500	15.3 *
3.0	280		7.5	285	0.25	8.7	535	3.50
3.7	280		7.7	290	0.80	8.8	555	2.0
3.9	281		8.0	314	0.30	9.0	590	1.75
4.1	280		8.2	320	0.50	9.2	615	1.20
4.3	280		8.3	325				

Таблица 3

Титрование $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ посредством KBrO_3

(1 см³=0.00816 г Pt)

Навеска=0.0968 г; объем=350 см³ H₂O+25 см³ 20% HCl; t=85°

Вычислено для первого скачка 25.10% Pt
 Найдено » » » 24.87% »
 Вычислено » второго » 50.20% »
 Найдено » » » 50.16% »

см ³	мг	Δ мг	см ³	мг	Δ мг	см ³	мг	Δ мг
0.0	440	0.94	2.9	550	0.53	5.5	626	0.34
0.5	487		3.0	557	0.70*	5.7	636	0.50
1.0	489	0.22	3.1	561	0.40	5.8	643	0.70
2.0	518	0.20	3.2	564	0.30	5.9	669	2.70
2.2	522	0.20	3.4	572	0.40	6.0	869	20.0-*
2.4	529	0.35	3.5	575	0.30	6.1	892	2.30
2.6	536	0.35	4.0	586	0.22	6.2	902	1.00
2.7	540	0.40	5.0	609	0.23	6.5	914	0.40
2.8	544.7	0.47						

Таблица 4

Титрование $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \text{ Pt Br} \\ \text{NH}_3 \text{ Br} \end{array} \right]$ при тех же условиях; $t = 85^\circ$

Навеска = 0.1317 г

Вычислено 50.20% Pt

Найдено 50.51% »

см ³	<i>m</i> ₀	Δ <i>m</i> ₀	см ³	<i>m</i> ₀	Δ <i>m</i> ₀	см ³	<i>m</i> ₀	Δ <i>m</i> ₀
0.0	225	0.28	4.5	259	0.04	7.8	283	0.20
0.5	239	0.08	5.0	261	0.04	8.0	300	0.85
1.0	243	0.05	5.5	263	0.04	8.1	321	2.10
2.0	248	0.04	6.0	266	0.06	8.2	429	10.80*
3.0	252	0.06	7.0	273	0.07	8.3	434	6.50
3.5	255	0.04	7.6	279	0.10	9.0	444	0.14
4.0	257							

Таблица 5

Титрование $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \text{ Pt Br} \\ \text{Br NH}_3 \end{array} \right]$ при тех же условиях

Навеска = 0.1416 г

Вычислено 50.20% Pt

Найдено 49.85% »

см ³	<i>m</i> ₀	Δ <i>m</i> ₀	см ³	<i>m</i> ₀	Δ <i>m</i> ₀	см ³	<i>m</i> ₀	Δ <i>m</i> ₀
0.0	195	0.68	5.0	255	0.04	8.4	275	0.15
0.5	229	0.14	6.0	253	0.03	8.5	277	0.20
1.0	236	0.06	7.0	262	0.04	8.6	279	0.20
2.0	242	0.05	7.5	265	0.06	8.7	407	12.8*
3.0	247	0.04	8.0	269	0.08	8.8	429	2.20
4.0	251	0.04	8.2	272	0.15	9.0	431	0.10
4.5	253							

3. При титровании в тех же условиях мономолекулярных изомерных бромидов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ на кривой обнаруживается только один скачок, отвечающий всей платине, содержащейся в соединении.

Институт общей неорганической химии
Академии Наук СССР.
Москва.

Поступило
1 XII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Гринберг и Б. В. Птицын, Изв. Плат. ин-та, вып. 11, 77 (1933).
² А. А. Гринберг и Б. В. Птицын, ДАН, II, № 1 (87) (1936). ³ А. А. Гринберг, Изв. Плат. ин-та, вып. 10, 62 (1932).