

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ГРИНБЕРГ и Ф. М. ФИЛИНОВ

О ПРИМЕНЕНИИ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РАЗРЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 9 III 1939)

В настоящей работе была сделана попытка применить радиоактивные изотопы и в частности радиобром для освещения вопроса о прочности комплексных ионов в растворе, а также для выяснения равноценности или неравноценности находящихся в комплексе кислотных остатков, связанных главной и побочной валентной связью.

Первый вопрос сводится к тому, остается ли комплексный ион типа $[\text{PtBr}_4]^-$ или $[\text{PtBr}_6]^-$, внесенный в раствор KBr , неизменным, или же входящие в комплекс ионы брома непрерывно обмениваются с ионами брома, находящимися в растворе.

Второй вопрос, казалось бы уже давно разрешенный химиками-комплексниками в пользу представления о равноценности, вновь всплыл в связи с данными С. З. Рогинского (1), показавшего неодинаковость прочности связи обоих атомов брома в CuBr_2 , а также в связи с некоторыми работами Дрю и его учеников.

Применяя в качестве радиоактивного индикатора радиобром, полученный путем облучения нейтронами бромистого этилена и переведенный в водный раствор встряхиванием с разбавленным раствором KBr , мы смогли разрешить обе поставленные задачи. Нам удалось установить, что в водных растворах K_2PtBr_4 и K_2PtBr_6 , содержащих KBr , непрерывно идет обмен ионами брома между комплексом и раствором, причем процесс идет очень быстро и приводит к установлению равновесного состояния. В растворах, содержавших $0.4 \cdot 10^{-2}$ моля K_2PtBr_4 , $0.7 \cdot 10^{-2}$ моля KBr и около 10^{-17} моля радиобромида, равновесие вполне устанавливается в течение 1 ч. 45 мин. (возможно и быстрее) ($t^\circ 16^\circ$). За 20 мин. в тех же условиях в комплекс переходит до 80% равновесной активности.

С K_2PtBr_6 аналогичные опыты велись при кипячении, учитывая его малую растворимость на холоду. Опыты велись так: облученный бромистый этилен встряхивался с раствором KBr (16 мг KBr на 20 см³ воды). «Титр» этого раствора определялся путем осаждения 20 см³ раствора избытком AgNO_3 с последующим измерением активности осадка на счетчике типа Гейгера-Мюллера, а также путем выпаривания 20 см³ раствора досуха с последующим измерением активности сухого остатка.

В 20 см³ этого «титрованного» раствора вносились определенные навески K_2PtBr_4 , и раствор оставлялся на холоду на некоторый про-

межутков времени. Затем ион $[\text{PtBr}_4]^-$ выделялся из раствора в виде $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ (выход около 95% теоретического), а маточный раствор либо осаждался AgNO_3 , либо выпаривался досуха. Далее измерялась активность $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtBr}_4]$ и маточного раствора (в виде AgBr или выпаренного сухого остатка). Таким образом мы имели возможность установить распределение активности между бромом в комплексе и в растворе.

Приводим для примера данные некоторых опытов.

Все приводимые цифры представляют собой число отбросов счетчика, причем каждый отброс соответствовал восьми разрядам. Цифры соответствуют активности препарата за вычетом «фона». Активность 20 см³ рабочего раствора, содержавшего 16 мг KBr (11 мг Br^-) и 10^{-17} радиоброма, составляла 354.

а) При растворении в 20 см³ этого раствора 0.05 г K_2PtBr_4 (27 мг Br^-) выделенный через 1 ч. 45 мин. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ показал активность, равную 254; AgBr , полученный путем обработки маточного раствора, показал активность, равную 132; сумма активностей комплекса и раствора составляет 386.

б) При растворении в 20 см³ этого же раствора тех же 0.05 г K_2PtBr_4 и дополнительно 64 мг KBr (продолжительность опыта та же самая) активность комплекса составляла 125, а активность маточного раствора—197. Сумма активностей—322. Общее содержание KBr в этом случае было равно 80 мг (55 мг Br^-).

Приведенные данные не только служат доказательством обмена ионами брома между комплексом и раствором. Они же дают возможность решить вопрос о числе ионов брома комплекса, участвующих в обмене. Так, если все 4 брома обмениваются, то, исходя из необходимости равномерного распределения радиоброма между всеми ионами брома, участвующими в обмене, активность комплекса должна составлять $\frac{27}{38}$, или 70%, общей активности

в опыте а) и $\frac{27}{82}$, или 33%, общей активности в опыте б). Найдено 66% [оп. а)] и 39% [оп. б)]. Если бы в процессе обмена принимали участие только два брома, то мы соответственно должны были бы иметь 55% [оп. а)] и 19% [оп. б)]. Совершенно ясно, что обмениваются все 4 брома. Как уже было указано, специальный опыт показал, что за 20 мин. при соотношении концентраций, отвечающем опыту а), обмен проходит на 80%.

Так как в состоянии равновесия в комплексе оказывается 70% всего имеющегося в растворе радиоброма, то очевидно, что уже за 20 минут ($1.2 \cdot 10^3$ секунды) в комплекс попадает количество радиоброма порядка 10^{-17} моля (считая на литр). А так как неактивного бромидов в растворе примерно в 10^{15} раз больше, то отсюда следует, что 10^{-17} моля неактивного бромидов успевают обменяться с комплексом за промежуток времени порядка $\frac{1.2 \cdot 10^3}{10^{15}} = 10^{-12}$ секунды.

Иначе говоря, в течение одной секунды, при данном соотношении концентраций, с комплексом обменивается примерно 10^{-5} моля неактивного бромидов, т. е. около 0.1% имеющегося в растворе количества.

В случае $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ сопоставление найденных на опыте цифр с теоретически вычисляемыми для разного числа обменивающихся атомов брома не дает возможности непосредственно решить вопрос о числе обменивающихся бромов. Опытные данные находятся в согласии с предположением об участии в обмене как всех шести, так и только четырех ионов брома. (Вычисляемые в обоих предположениях коэффициенты распределения очень мало отличаются друг от друга.) Для того, чтобы тем не менее решить этот вопрос, мы поступили так: был приготовлен активный препарат K_2PtBr_6 путем перекристаллизации неактивного препарата из раствора,

содержавшего радиобромид. Были взяты одинаковые навески этого препарата (по 0.05 г). Активность одной навески была измерена непосредственно и оказалась равной 68. Другая навеска была подвергнута количественному восстановлению до K_2PtBr_4 , причем продукт восстановления был выделен из раствора опять-таки в виде $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$. Маточный раствор после выделения $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$ был выпарен, и была определена активность сухого остатка. Активность комплекса равна 43; активность маточного раствора равна 19 (в сумме 62). Отношение активностей

$$\frac{[PtBr_4]^=}{[PtBr_6]^=} = \frac{43}{62} = 0.63.$$

В случае равноценности всех шести бромов в $[PtBr_6]^=$ активность полученного из него $[PtBr_4]^=$ должна составлять $\frac{2}{3}$ активности исходного платината, или 0.67.

Таким образом мы можем считать доказанным обмен в $[PtBr_6]^=$ всех шести ионов брома, а наряду с этим может считаться в высокой степени вероятной и равноценность координат в октаэдре $[PtBr_6]^=$.

Полученные результаты позволяют пролить свет на ряд проблем химии комплексов.

Выражаем благодарность акад. В. Г. Хлопину, М. А. Пасвик-Хлопиной, А. Е. Полесидкому и Н. Ф. Волкову за предоставление радиобромидов и содействие при производстве измерений.

Кафедра общей химии
Ленинградского Краснознаменного
химико-технологического института.
Радиевый институт
Академии Наук СССР.

Поступило
13 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Roginsky u. Gorstein, Phys. ZS. der Sowjetunion, 7, 672 (1935).