

5. *Balt S., van Dalen E.* The reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with cations. Pt IV. Cations of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn and Pb.—Anal. chim. acta, 1963, 29, N 5, p. 466—471.
6. *Пилипенко А. Т., Шевченко Л. Л., Волосович С. П.* Исследование системы ртуть (II) — дифенилкарбазон спектроскопическими методами.—Укр. хим. журн., 1978, 43, № 12, с. 1316—1319.
7. *Balt S., van Dalen E.* Extraction dissociation constants of the carbazone complexes.—Anal. chim. acta, 1964, 30, N 5, p. 434—442.
8. *Бабко А. К., Гетьман Т. Е.* Изучение реакции молибдена с дифенилкарбазидом и дифенилкарбазоном.—Укр. хим. журн., 1966, 27, № 6, с. 807—811.
9. *Назаренко В. А., Антонович В. П.* Триоксифлуороны.—М.: Наука, 1973.—181 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
7 июня 1982 г.

УДК 543+511.49+546.92

МОНОЯДЕРНЫЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (IV)

Л. В. Калабина

Методом растворимости нами было изучено состояние платины (IV) в перхлоратных растворах [1, 2]. По данным влияния pH на растворимость гидроксида платины с использованием некоторых соотношений, лежащих в основе метода Бьеррума, рассчитаны константы устойчивости гидроксокомплексов платины (IV) [3]. Однако эти данные получены при определенных допущениях и нуждаются в экспериментальной проверке.

В настоящей работе методом сравнительного электролиза определили величину среднего заряда ионов платины (IV) в перхлоратных растворах при различных значениях pH и на основании полученных данных рассчитали константы диссоциации гидроксокомплексов платины. Исследования проводили в интервале кислотности среды 4 н. HClO₄ — pH 12 при концентрации платины 1,44·10⁻⁸—6,12·10⁻⁸ моль/л; при таких условиях платина не образует гидролитических полимеров [1]. Раствор платины получали растворением гидроксида Pt(OH)₄ в 10 н. HClO₄ [2]. В качестве исходных использовали растворы платины концентрацией 7,20·10⁻⁶ и 3,06·10⁻⁵ моль/л в 6 н. HClO₄.

Таблица 1

Сравнительный электролиз перхлоратных растворов платины (IV) ($\mu \geq 1,0$)

		Ион сравнения—кобальт* (Co ²⁺)									
[HClO ₄], н.	pH	Кобальт, г-ион/л			Платина (IV), г-ион/л			Средний +Z _{Pt}	D _{Pt}	pI	
		до диализа (×10 ⁴)	n _{ст} ·10 ⁵	Э _{ст} ·10 ⁵	до диализа (×10 ³)	n _х ·10 ⁶	Э _х ·10 ⁶				
4,0	—1,20	6,55	2,00	2,49	1,44	0,47	0,69	3,9	1,1	5,	
3,0	—0,91	6,55	1,45	2,52	1,44	0,35	0,77	3,3	1,1	5,	
2,0	—0,20	6,55	0,75	4,17	1,44	0,15	1,54	2,6	0,9	7,	
1,0	0,22	6,55	1,19	4,56	6,12	1,15	4,56	2,1	1,0	8,	
0,5	0,50	6,55	2,46	5,59	6,12	2,42	5,37	1,9	1,1	9,	
0,1	1,15	6,55	1,70	5,01	6,12	1,54	3,54	1,4	1,0	9,	
—	1,98	3,28	2,68	5,49	6,12	5,22	7,25	0,8	1,0	11,	
—	3,02	3,28	1,40	5,01	6,12	2,95	5,23	0,5	1,1	12,	
—	4,20	4,16	1,58	5,65	6,12	2,37	2,49	0,0	1,1	12,	

* Перенос ионов кобальта и платины к катоду; ** перенос ионов платины и хромата к аноду*** до

В интервале кислотности 4—1 н. HClO_4 растворы готовили следующим образом. К 1 мл исходного раствора платины ($7,20 \times 10^{-6}$ моль/л) добавляли 500 мл хлорной кислоты соответствующей концентрации. Последующие растворы получали добавлением 1 мл раствора платины ($3,06 \cdot 10^{-5}$ моль/л) к 500 мл смеси, состоящей из 1 М HClO_4 и NaOH с различным значением рН (измерен со стеклянным электродом на приборе рН-340). Приготовленную серию растворов выдерживали длительное время при 50° до состояния равновесия, которое контролировали по величине среднего заряда ионов платины \bar{Z} , найденного с использованием метода сравнительного электродиализа для раствора с рН 3,02. После достижения равновесия (величина \bar{Z} оставалась постоянной) определяли среднюю величину заряда ионов платины во всей серии растворов.

Электролиз проводили при температуре $18 \pm 2^\circ$ в пятикамерном электродиализаторе с целлофановыми мембранами по методике [4]. Объем раствора в центральной камере составлял 30 мл, в боковых — 70 и в крайних — 25 мл. Чтобы избежать изменения рН в крайних камерах, в которых находились электроды, меняли в них фоновый электролит через каждые 10—15 мин. Напряжение между электродами поддерживали 15—20 В, силу тока — 15—25 мА. Продолжительность электродиализа составляла 3—4 ч.

В качестве ионов сравнения в кислой среде применяли Co^{2+} (перхлорат кобальта), в щелочной — CrO_4^{2-} (хромат натрия). Концентрацию ионов сравнения определяли фотометрическим методом: кобальта — по реакции с нитрозо-R-солью, хромата — по реакции с дифенилкарбазидом [5]. Концентрацию платины определяли кинетическим методом [6].

Полученные результаты приведены в табл. 1. Коэффициенты диализа, рассчитанные по методике [7] для ионов платины (IV), в кислой и щелочной среде близки к 1, что свидетельствует о ее мономерном состоянии. Среднюю величину заряда \bar{Z} ионов платины рассчитывали по формуле [4]

$$\bar{Z} = Z_{\text{ст}} \frac{n_{\text{ст}} (\mathcal{E}_x - n_x)}{n_x (\mathcal{E}_{\text{ст}} - n_{\text{ст}})},$$

где \mathcal{E}_x и $\mathcal{E}_{\text{ст}}$ — количество исследуемого и стандартного иона сравнения в г·ион/л, найденное после электродиализа в катодите (кислая среда) и анодите (щелочная среда); n_x и $n_{\text{ст}}$ — количество тех же

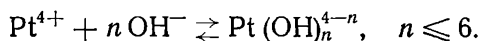
Ион сравнения—хромат** (CrO_4^{2-})

рН	Хромат, г·ион/л			Платина (IV), г·ион/л***		Средний \bar{Z}_{Pt}	D_{Pt}
	до диализа ($\times 10^3$)	$n_{\text{ст}} \cdot 10^4$	$\mathcal{E}_{\text{ст}} \cdot 10^4$	$n_x \cdot 10^4$	$\mathcal{E}_x \cdot 10^4$		
5,05	2,50	0,09	0,32	0,23	0,41	0,6	1,1
5,65	1,25	0,01	1,54	0,05	3,13	0,8	1,0
7,05	2,50	1,65	4,26	4,41	7,59	0,9	1,1
8,90	2,50	0,39	0,96	1,23	2,57	1,5	1,3
9,13	1,79	0,13	1,42	0,51	4,51	1,6	1,1
9,64	2,01	0,39	1,65	1,35	5,40	1,9	1,1
11,61	1,25	0,87	1,56	4,82	8,72	2,0	1,1
12,76	5,04	3,46	9,98	4,10	11,58	1,9	1,0
12,82	0,84	0,87	1,44	6,87	11,49	2,0	1,0

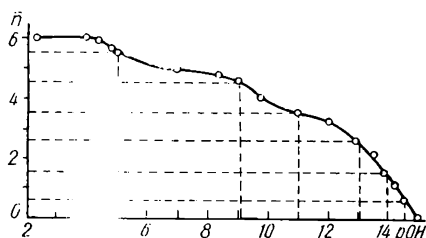
** до диализа — $6,12 \cdot 10^{-8}$ г·ион/л.

ионов в средних камерах диализатора без пропускания электрического тока.

По данным табл. 1 можно рассчитать среднее количество ионов OH^- , присоединившихся к катиону Pt^{4+} , по формуле $\bar{n} = 4 - \bar{Z}$. Зависимость $\bar{n} = f(\text{pOH})$, представленная на рисунке, является кривой образования гидроксокомплексов платины*:



Поскольку кривая образования не имеет симметричного S-образного характера, обработать ее по методу Бьеррума не представляется возможным. Поэтому приближенные значения ступенчатых констант диссоциации $k_1 - k_6$ гидроксокомплексов платины находили



по концентрациям ионов OH^- , соответствующим величинам $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5$. Полученные данные приведены в табл. 2.

Кривая образования гидроксокомплексов платины (IV).

Используя величины минимальной растворимости гидроксида платины $S^0 (5,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л})$ [2] и рассчитанные константы, можно вычислить произведение растворимости:

$$\text{PR}_{\text{Pt}(\text{OH})_4} = [\text{Pt}^{4+}] [\text{OH}^-]^4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot C_{\text{Pt}(\text{OH})_4}^0 = 7,9 \cdot 10^{-59}.$$

При сопоставлении констант гидроксокомплексов платины (IV), найденных в данной работе, с приведенными в литературе [3] следует отметить хорошее совпадение только для $\text{pk}_4 = 10,4$, которая по

Таблица 2

Отрицательные логарифмы ступенчатых констант диссоциации гидроксокомплексов платины (IV)

pk_n	Метод сравнительного электро-диализа*		Расчет по данным растворимости гидроксида платины [3]	
	$\mu = 1,0^{**}$	$\mu = 0$	$\mu = 0,1^{**}$	$\mu = 0$
pk_1	$14,6 \pm 0,3$	14,6	12,7	12,1
pk_2	$14,0 \pm 0,3$	13,9	11,9	11,5
pk_3	$13,1 \pm 0,4$	13,1	11,1	10,8
pk_4	$11,0 \pm 0,7$	11,0	10,4	10,3
pk_5	$9,1 \pm 0,6$	9,1	9,7	9,8
pk_6	$5,1 \pm 0,5$	5,1	8,8	9,1

* Точность констант оценена графически с учетом точности определения средней величины заряда $\pm 0,3 Z$; ** коэффициент активности взят из [8].

лучена непосредственно по данным растворимости. Остальные константы, рассчитанные с использованием некоторых соотношений, лежащих в основе метода Бьеррума, отличаются на несколько порядков. Поэтому константы диссоциации (кроме k_4) гидроксокомплексов платины (IV), полученные ранее расчетным путем [3], нельзя считать достоверными.

* Для упрощения записи количество молекул H_2O во внутренней координационной сфере ионов платины (IV) не указывается.

1. *Набиванец Б. И., Калабина Л. В., Кудрицкая Л. Н.* Растворимость гидроокисей и ионное состояние палладия (II) и платины (IV) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах.— *Журн. неорганической химии*, 1971, 16, № 12, с. 3281—3284.
2. *Набиванец Б. И., Калабина Л. В., Кудрицкая Л. Н.* Изучение состояния палладия (II) и платины (IV) в растворах минеральных кислот.— *Изв. СО АН СССР*, 1970, 4, № 9, с. 51—63.
3. *Состояние ионов четырехвалентной платины в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах.*— В кн.: VII Укр. республ. конф. по неорганической химии. Тез. докл. Одесса: Изд-во Одес. ун-та, 1972, с. 66—67.
4. *Набиванец Б. И.* Состояние нобия (V) в растворах щавелевой, винной, фтористоводородной кислот и перекиси водорода.— *Журн. неорганической химии*, 1966, 11, № 12, с. 2732—2738.
5. *Шарло Г.* Методы аналитической химии.— В кн.: Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, ч. II, с. 1138—1140.
6. *Пилипенко А. Т., Максименко Т. С., Луковская Н. М.* Кинетический метод определения платины (IV).— *Укр. хим. журн.*, 1980, 46, № 10, с. 1102—1106.
7. *Бабко А. К., Гридина Г. И.* Изучение полимеризации ионов циркония в растворе методом диализа.— *Журн. неорганической химии*, 1961, 6, № 6, с. 1326—1331.
8. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—480 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила
29 марта 1982 г.

УДК 546.732—386

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co(II) С 2-МЕТИЛ- И 1,2-ДИЗАМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

К. Ф. Слюсаренко, М. В. Артеменко, Д. И. Лапина, Г. А. Походня, Н. И. Захаренко

Кобальт (II), как известно, относится к биометаллам. Координационные соединения этого металла с производными бензимидазола являются одной из составных частей витамина B₁₂. В работах [1, 2] описаны комплексные соединения ряда солей Co(II), содержащих анионы неорганических кислот, с 2-метилбензимидазолом (МБИ) и 1,2-диметилбензимидазолом (ДМБИ). В данной работе изучены условия синтеза и определено строение ряда координационных соединений этих лигандов с солями Co(II), в состав которых входят анионы карбоновых кислот. Исследование состава и свойств этих веществ может дать ценную информацию о механизме биопроцесса, протекающего при поступлении витамина B₁₂ в организм.

2-Метилбензимидазол и 1,2-диметилбензимидазол готовили и очищали по методикам [3, 4]. Соли Co(II) с анионами органических кислот получали, действуя на избыток карбоната кобальта соответственно муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислотами. После отделения избытка карбоната кобальта фильтрат упаривали до начала кристаллизации. Полученные таким способом соли перекристаллизовывали из воды.

ИК-спектры поликристаллов координационных соединений Co(II) и свободных лигандов записывали на спектрофотометре «Spekord IR-75» в области 400—4000 см⁻¹. Применяли методику прессования веществ в таблетки с KBr. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры χ_T определяли методом Фарадея. В качестве эталона использовали хром высокой чистоты ($\chi_{уд} = 3,26 \cdot 10^{-6}$ см³/г·атом). Спектры отражения поликристаллов регистрировали на спектрофотометре СФ-14. Для получения дифрактограмм был использован рентгеновский дифрактометр «Гейгерфлекс» фирмы «Ригаку Денки» (Япония). Применявшаяся методика описана в работе [5]. Интенсивность отражений оценивали по десятибалльной шкале, межплоскостные расстояния определяли согласно табличным данным.

Состав синтезированных соединений и результаты их анализа, температуры разложения и окраска приведены в табл. 1.