

Н. В. КИСЕЛЕВА

К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научные руководители:
действительный член АН СССР
доктор химических наук [А. А. ГРИНБЕРГ],
кандидат химических наук
старший научный сотрудник М. И. ГЕЛЬФМАН

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой
диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои
отзывы.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химиче-
ских наук АН СССР. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в га-
зете «Вечерняя Москва».

Ориентировочная дата защиты — июнь 1967 года.

Дата отправки реферата 1967 года.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

(М. А. ГЛУШКОВА)

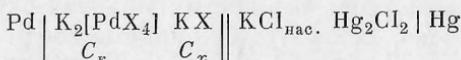
В последнее время наблюдается возрастающий интерес к исследованиям комплексных соединений двухвалентного палладия в растворе. Палладиевые комплексы приобретают все большее значение при проведении различных практически важных процессов. Установлено, что координационные соединения палладия являются активными гомогенными катализаторами реакций с участием олефинов. Применение комплексов в качестве катализаторов позволяет осуществлять реакции в водной среде, что имеет значительную практическую ценность. Механизм этих процессов во многом еще не ясен. В настоящее время широко проводятся исследования механизма каталитического действия комплексов палладия. Имеются и другие возможности практического использования комплексов Pd (II). Например, с помощью водных растворов комплексных солей палладия возможно непрерывное окисление малых количеств окиси углерода, что позволяет решить задачу очистки выхлопных газов двигателей внутреннего горения. Имеются указания на возможную биологическую активность палладиевых соединений. Сведения об устойчивости комплексов палладия, о их состоянии в растворах при различных условиях, о реакционной способности координированных групп и т. д. приобретают большое значение. В то же время палладий — типичный комплексобразователь, и изучение его соединений может способствовать выявлению общих закономерностей координационной химии.

Количественное исследование реакций комплексообразования в растворах является одной из важных областей координационной химии. В то же время по устойчивости соединений металлов платиновой группы пока еще имеется ограниченное количество данных. В частности, по устойчивости комплексов двухвалентного палладия до самого недавнего времени почти совсем не было экспериментальных данных. Лишь в последние 3—5 лет стали появляться сообщения об изучении устойчивости комплексов палладия. Эти исследования в основном посвящены изучению хлоро- и бромопалладита и проводятся главным образом методом спектрофотометрии. Экспериментально определяются при этом ступенчатые константы устойчивости комплексных ионов. Одной из задач данной работы явилось привлечение некоторых других методов исследования, и в частности потенциометрического, для определения как общих, так и ступенчатых констант нестойкости комплексов двухвалентного палладия. Применение

различных методов позволяет расширить круг изучаемых соединений, а также проверить достоверность получаемых результатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩИХ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ

Нами были определены общие константы нестойкости комплексных ионов типа $[PdX_4]^{2-}$, где $X = Cl, Br, I$, и типа $[PdA_4]^{2+}$, где $A = NH_3, CH_3NH_2$. Определение проводилось потенциометрическим методом, с палладиевым электродом. На основании измерения ЭДС цепи



по уравнению Нернста рассчитывалась концентрация ионов $[Pd^{2+}]$ в растворах, содержащих определенные количества соответствующего галогенида. Все измерения проводились при постоянной ионной силе, равной единице (KNO_3), и температуре $20^\circ C$. Величина нормального потенциала системы $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0$ принималась по данным Латимера равной 0.987 в. Значения константы вычислялись по формуле

$$\beta_4^{-1} = \frac{[Pd^{2+}] [X^-]^4}{[PdX_4^{2-}]} = \frac{[Pd^{2+}] \cdot C_x^4}{C_k}.$$

С учетом значительной прочности изучаемых комплексов концентрация галогенидных ионов принималась равной общей концентрации галогенида, а концентрация ионов комплекса — общей концентрации комплекса. Подобным же образом определялись значения общих констант нестойкости ионов тетраминового типа. Вычисление производилось по формуле

$$\beta_4^{-1} = \frac{[Pd^{2+}] [A]^4}{[PdA_4^{2+}]} = \frac{[Pd^{2+}] C_A^4}{C_k}.$$

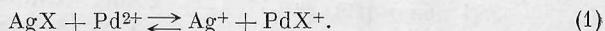
Значения констант, вычисленные таким образом, остаются постоянными в пределах одного-полутура порядков. В табл. 1 приводятся средние значения $\bar{\beta}_4^{-1}$ для исследованных комплексов. Были проведены также измерения в системе цианопалладита. В этом случае не наблюдалось установления равновесного потенциала, очевидно, в связи с растворением палладиевой черни, играющей роль электрода, в присутствии ионов CN^- . Однако из сравнения величины потенциалов в системах различных палла-

дитов при равных концентрациях видно, что цианопалладит обладает большей термодинамической устойчивостью по сравнению с другими изученными комплексами.

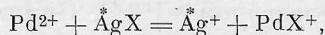
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ

Ступенчатые константы нестойкости комплексов палладия определялись различными методами.

I. При попытке потенциометрического титрования раствора перхлората палладия хлоридом калия в присутствии хлорсеребряного электрода было обнаружено, что электрод быстро выходит из строя. Было высказано предположение, что происходит растворение галогенидов серебра в присутствии ионов Pd^{2+} по уравнению



Опыты с применением радиоактивного изотопа Ag^{110} подтвердили это предположение. Используя растворимость галогенидов серебра, удалось определить константы нестойкости ионов $[PdX]^+$ для $X=Cl, Br, I, CN$. Константы рассчитывались на основании данных по растворимости галогенидов серебра в растворах, содержащих различные количества ионов двухвалентного палладия. Измерения проводились при постоянной ионной силе и постоянной температуре. Растворимость галогенидов определялась радиохимическим методом с использованием изотопа Ag^{110} . Расчеты проводились на основании следующих уравнений:



$$[PdX^+] = [\overset{*}{Ag}^+],$$

$$[Pd^{2+}] = C_{Pd} - [PdX^+],$$

$$[X^-] = \frac{\Pi P_{AgX}}{[\overset{*}{Ag}^+]},$$

$$k_1^{-1} = \frac{[Pd^{2+}][X^-]}{[PdX^+]}.$$

При таком способе расчета не принимается во внимание образование комплексных ионов с к. ч. > 1 , а также возможные гидролитические процессы. Однако полученные данные позволяют принять следующие значения k_1^{-1} , приведенные в табл. 2.

II. Для иона хлоропалладита $[PdCl_4]^{2-}$ определены все последовательные константы устойчивости. Был применен метод конкурирующих реакций. Принцип этого метода, как известно, состоит в том, что используется конкуренция, например, двух центральных ионов при комплексообразовании с одним и тем же лигандом. Если известны все последовательные константы устой-

чивости комплексов одного из центральных ионов с данным лигандом, то можно вычислить константы устойчивости комплексов другого центрального иона. В качестве вспомогательного центрального иона нами был выбран трехвалентный таллий. Из сопоставления известных констант устойчивости хлор-таллиевых и хлор-палладиевых комплексов видно, что константы устойчивости комплексов таллия и палладия сравнительно близки. Поэтому можно было ожидать, что при определенном соотношении концентраций ионов Tl^{3+} , Pd^{2+} и Cl^- в растворе установится равновесие, при котором хлоридные ионы будут распределены между ионами Tl^{3+} и Pd^{2+} . Это распределение должно зависеть

от концентраций присутствующих ионов и от соотношения констант хлор-таллиевых и хлор-палладиевых комплексов. Характеристикой распределения может служить концентрация ионов $[Tl^{3+}]$ в растворе. Концентрация $[Tl^{3+}]$ в растворе определялась путем измерения потенциала окислительно-восстановительной системы Tl^{3+}/Tl^+ . На основании данных по равновесным значениям потенциа-

Таблица 2
 k_1^{-1} ионов $[PdX]^{+}$

Комплексный ион	$p k_1^{-1}$
$[PdCl]^{+}$	4.9
$[PdBr]^{+}$	6.9
$[PdI]^{+}$	10.1
$[PdCN]^{+}$	12.2

лов в системах, содержащих Tl^{3+} , Tl^+ , Cl^- и Pd^{2+} , вычислялись значения \bar{n} (среднее число лигандов на ион палладия в растворе) при определенном $p [Cl^-]$. На основании полученных значений \bar{n} , $p [Cl^-]$ была построена кривая образования, которая дала возможность вычислить $lg k_1$ и $lg k_2$ комплекса $[PdCl_2]$. Для определения k_4 использована большая склонность иона $[PdCl_4]^{2-}$ к гидролитическим процессам. Из измерений pH нескольких растворов, содержащих определенные количества палладита и KCl , удалось оценить константу кислотной диссоциации иона $[PdCl_3H_2O]^-$ и четвертую константу устойчивости иона $[PdCl_4]^{2-}$. Третья константа устойчивости иона $[PdCl_3]^-$ вычислена по интерполяционному методу Дирссена—Силлена. Полученные последовательные константы устойчивости иона хлоропалладита представлены в табл. 3.

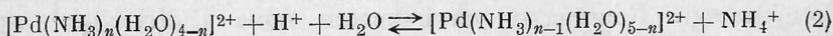
С помощью таллиевой системы не удалось получить все константы устойчивости хлоропалладита. Однако возможность определения констант устойчивости этим методом зависит от соотношения последовательных констант устойчивости галогенидов палладия и таллия. Вероятно, что для других, более прочных ацидокомплексов палладия применение такой системы позволит определить большее число ступенчатых констант.

III. Определены ступенчатые константы устойчивости иона тетраммина двухвалентного палладия. Определение производи-

Таблица 3
Ступенчатые константы устойчивости иона $[PdCl_4]^{2-}$

Константа	k_n	$\lg k_n$	Метод
k_1	$4 \cdot 10^4$	4.6	Конкурир. реакции
k_2	$1 \cdot 10^3$	3.0	» »
k_3	$4 \cdot 10^2$	2.6	Интерполяция
k_4	$4 \cdot 10^1$	1.6	Измерение pH
β_4	$6.4 \cdot 10^{11}$	11.8	Расчет

лось путем измерения pH в растворе комплекса, содержащем аммонийную соль и азотную кислоту. Применение этого метода — метода Бьеррума — возможно лишь в случае, когда тенденция молекул амиака присоединяться к центральному иону сравнима с тенденцией амиака присоединять протон. Кроме того, существенно, чтобы равновесие устанавливалось достаточно быстро. Оказалось, что эти условия выполняются в случае иона тетраамиамина палладия. Опыты были основаны на том, что в растворе комплекса, содержащем аммонийную соль и кислоту, существуют равновесия



В зависимости от концентрации ионов палладия, аммония и водородных ионов « n » принимает различные значения. Измерение pH в растворах, содержащих аммонийную соль и азотную кислоту ($pH_{\text{нач.}}$), и pH этих же растворов после добавления комплекса ($pH_{\text{равн.}}$) позволило рассчитать число молекул кислоты, нейтрализованных амиаком, содержавшимся во внутренней сфере палладия. Таким образом были рассчитаны значения \bar{n} — среднее число молекул амиака на ион палладия в растворе при разных $p [NH_3]$.

$$n = \frac{C_{NH_3} - [NH_3]}{C_{Pd}} = \frac{4C_{Pd} - ([H^+]_{\text{нач.}} - [H^+]_{\text{равн.}})}{C_{Pd}},$$

где C_{Pd} — общая концентрация комплекса.

Концентрация свободных молекул амиака вычислялась из значений pH и константы кислотной диссоциации иона аммония. На основании значений \bar{n} и $p [NH_3]$ построена кривая образования. Из уравнения (2) видно, что состояние равновесия зависит от концентрации ионов NH_4^+ . Это подтвердили опыты. При концентрации ионов аммония, равной 0.5 м, были получены значения \bar{n} только до 3.2; при 0.1 м — меньшие значения \bar{n} и только при 0.01 м концентрации NH_4^+ удается нейтрализовать кислотой почти все внутрисферные молекулы амиака. Кривые образова-

ния, полученные при различных концентрациях аммонийной соли, частично налагаются одна на другую, так что можно выделить одну объединенную кривую образования. Факт, что точки, полученные при различных концентрациях аммонийной соли, лежат на одной кривой, говорит о том, что в условиях опыта гидролиз не имеет существенного значения. Точки, полученные при различных концентрациях палладия, тоже практически находятся на одной кривой. Это свидетельствует о том, что в изученной области концентраций многоядерные комплексы не образуются.

Чтобы убедиться в обратимости изучаемых процессов, было проведено измерение pH в растворах диакводиаммина палладия $[Pd(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ в присутствии аммонийной соли. В этом случае происходило повышение кислотности раствора аммонийной соли при добавлении к нему комплекса за счет того, что часть молекул аммиака, образовавшихся при гидролизе ионов аммония, вступала внутрь координационной сферы палладия. Эти опыты позволили рассчитать значения \bar{n} от 2 до 4. Кривая образования, построенная по этим точкам, удовлетворительно совпадала с кривой образования, полученной по данным I серии опытов. По полученной кривой образования вычислены все последовательные константы устойчивости иона тетраммина палладия. Расчет проводился разными методами, получены совпадающие результаты. Константы устойчивости иона $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ приводятся в табл. 4.

Таблица 4

Константы устойчивости иона $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$

Способ вычисления Константа	$k_n = \left(\frac{1}{[A]} \right)_{\bar{n}} = n - \frac{1}{2}$	$k_n = \frac{(N-n+1)}{n} \times k_{ep.x} N + 1 - 2n$	$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n}$
$\lg k_1 \dots \dots \dots$	8.35	7.79	8.20
$\lg k_2 \dots \dots \dots$	7.66	7.56	7.78
$\lg k_3 \dots \dots \dots$	7.34	7.40	7.43
$\lg k_4 \dots \dots \dots$	7.00	7.15	—
$\lg \beta_4 \dots \dots \dots$	30.35	29.90	—

Методы определения констант устойчивости комплексных ионов, использованные в данной работе, не являются новыми. Однако до сих пор они не привлекались для изучения устойчивости комплексов палладия. На основании полученных результатов можно предполагать, что эти методы могут быть использованы для определения констант устойчивости и других подобных комплексов двухвалентного палладия.

Экспериментальные данные по устойчивости ацидокомплексов палладия показывают, что устойчивость возрастает в ряду



т. е. в последовательности, обычной для комплексов, характеризующихся преимущественно ковалентным типом связи. В табл. 5 сопоставлены значения общих констант нестойкости для соответствующих комплексов палладия и платины.

Т а б л и ц а 5
Константы нестойкости комплексов Pd (II) и Pt (II)

Pd (II)	Комплекс	Pt (II)
$p\beta_4^{2-1} = 12.5$	$\dots [\text{MeCl}_4]^{2-} \dots$	$p\beta_4^{2-1} = 16.6$
» = 15.5	$\dots [\text{MeBr}_4]^{2-} \dots$	» = 20.4
» = 24.5	$\dots [\text{MeI}_4]^{2-} \dots$	» = 29.6

Величины общих констант нестойкости комплексов палладия изменяются в той же последовательности, что и комплексов платины. Константы нестойкости комплексов палладия на 4—5 порядков больше по сравнению с соответствующими соединениями платины. Поскольку сравниваются однотипные комплексы, то возможно, этот факт связан с меньшей величиной энергии ионизации в случае палладия (-649 ккал.) по сравнению с платиной (-697 ккал.). Ступенчатые константы нестойкости ацидокомплексов показали, что константы, характеризующие присоединение первого лиганда, изменяются в той же последовательности, что и общие константы нестойкости.

Из полученных нами данных по константам устойчивости аминных комплексов палладия, а также учитывая известную из литературы величину константы устойчивости этилендиаминового комплекса палладия, можно видеть, что комплексы палладия по прочности располагаются в ряд $\text{NH}_3 < \text{Mt} < \text{En}$. Эта последовательность совпадает с полученной для платиновых комплексов.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ В КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ.

Кроме определения устойчивости некоторых соединений палладия, было проведено сопоставление скорости обмена лигандов в хлоро- и бромопалладите со свободными ионами Cl^- и Br^- в растворе. Это представляет интерес в связи с тем, что на соединениях платины при изучении изотопного обмена в симметричных ацидокомплексах обнаружен факт обратного соответствия между термодинамической прочностью комплекса и скоростью обмена. Опыты

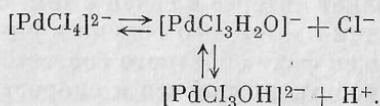
по изотопному обмену на хлоро- и бромопалладите с применением радиоактивных изотопов Cl³⁸ и Br⁸² показали, что на соединениях палладия наблюдается та же закономерность. В табл. 6 сопоставлена скорость изотопного обмена на соответствующих соединениях палладия и платины.

Таблица 6
Изотопный обмен в ионах [MeX₄]²⁻

Комплексы Pd (II)		Комплексы Pt (II)		
lg β ₄	Время достижения равновесия, мин.	Лиганд	lg β ₄	Время достижения равновесия, мин.
12.5	10	Cl ⁻	16.6	60
15.5	5	Br ⁻	20.4	40
>25	3 (литер.)	CN ⁻	41.0	5

Скорость обмена на палладиевых соединениях значительно больше, чем на платиновых. Однако это не следует связывать с меньшей прочностью комплексов палладия. Последовательность по скорости изотопного обмена на соединениях палладия сохраняется та же, что и в случае платины, т. е. Cl < Br < CN. Таким образом, на ацидосоединениях палладия отчетливо проявляется обратное соотношение между термодинамической прочностью и скоростью обмена.

В связи с опытами по изотопному обмену встал вопрос о механизме реакций обмена в случае соединений палладия. Исходя из большой склонности ацидокомплексов палладия к гидролизу, можно ожидать, что процессы акватации играют существенную роль в механизме обмена. Однако в литературе имелись указания на возможность образования ацидокомплексов с к. ч. больше четырех. В связи с этим казалось интересным выяснить, образуются ли такие ионы в условиях, при которых изучался обмен. С этой целью было проведено спетрофотометрическое и pH-метрическое изучение растворов хлоро- и бромопалладитов. При сопоставлении изменений вида кривой поглощения и величины pH растворов в зависимости от избытка галогенидных ионов были сделаны некоторые выводы. Наблюдаемые изменения в спектре и кислотности раствора, очевидно, определяются главным образом процессами типа



Избыток ионов Cl^- понижает кислотность раствора и вызывает сдвиг максимума на кривой поглощения в область больших длин волн (470 нм) по сравнению с раствором, не содержащим избытка хлоридных ионов. Характер изменения кривых поглощения и кислотности раствора в зависимости от избытка галогенидных ионов позволяет принять, что в выбранных условиях основную роль играют акватационные процессы, и механизм изотопного обмена является главным образом акватационным.

Вывод о том, что в растворе палладита в основном присутствуют ионы с к. ч. 4, не исключает возможности образования некоторого количества ионов с к. ч. 5. Подтверждением этому могут служить опыты по выделению комплексных анионов палладия из растворов, содержащих значительный избыток хлоридных ионов, с помощью иона гексаммина кобальта (III). Чтобы проверить, оказывается ли в этих условиях склонность иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ к ассоциации с хлоридными ионами, были поставлены аналогичные опыты по выделению комплексных анионов платины. Анализы выделенных осадков показывают, что отно-

шение $\frac{\text{Cl}}{\text{Pd}}$ может быть получено равным 5, в случае платины отношение $\frac{\text{Cl}}{\text{Pt}}$ остается равным 4.

На основании этих результатов можно полагать, что и в условиях опытов по изотопному обмену имеется возможность частичного протекания реакции по пути ассоциативного механизма.

ВЫВОДЫ

1. Различными методами определены: общие константы устойчивости ряда комплексных ионов палладия, первая константа устойчивости ряда ацидокомплексов палладия, все последовательные константы устойчивости иона хлоропалладита и все последовательные константы устойчивости иона тетраммина палладия.

2. Потенциометрическим методом, с использованием палладиевого электрода, определены общие константы нестойкости галоген-палладитов. Показано, что термодинамическая устойчивость этих соединений растет в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{CN}$.

3. Методом растворимости с применением радиоактивного изотопа Ag^{110} найдены константы устойчивости ионов $[\text{PdX}]^+$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$. Показано, что первые константы устойчивости изменяются в той же последовательности, что и общие константы.

4. Методом конкурирующих реакций, с применением окисительно-восстановительного электрода $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$, определены первая и вторая константы устойчивости комплекса $[\text{PdCl}_2]$. Методом измерения pH найдена величина четвертой константы иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, значение k_3 иона $[\text{PdCl}_3]^-$ вычислено путем интерполя-

ции. Полученные разными методами ступенчатые константы устойчивости хлоридных комплексов палладия согласуются со значениями, найденными спектрофотометрически другими авторами. На основании этого можно полагать, что использованные методы могут быть применены для определения устойчивости и других, аналогичных комплексов палладия.

5. Показана возможность применения метода Бьеерума для изучения устойчивости аминных комплексов двухвалентного палладия. Потенциометрическим титрованием тетраммина палладия азотной кислотой с использованием стеклянного электрода определены все последовательные константы устойчивости аммиакатов палладия.

6. Сопоставлена скорость изотопного обмена в ионах хлоро- и бромопалладитов. Показано, что в ацидокомплексах палладия, так же как в комплексах платины, имеет место обратное соответствие между термодинамической прочностью и кинетической лабильностью.

7. Спектрофотометрическим методом в сочетании с измерением pH растворов палладитов показано, что в условиях опытов по обмену в растворе не образуется заметных количеств ионов $[PdX_5]^{2-}$. Это позволяет сделать вывод о преимущественно диссоциационном механизме обмена.

Список литературы, опубликованной по материалам диссертации

1. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, Н. В. Киселева. Некоторые новые данные по обмену кислотных остатков в соединениях типа $[PdX_4]^{2-}$. ЖНХ, т. I, вып. 2 (1956).
2. А. А. Гринберг, Н. В. Киселева. К вопросу о существовании комплексных соединений двухвалентного палладия с координационным числом больше четырех. ЖНХ, т. III, вып. 8 (1958).
3. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, Н. В. Киселева. О константах нестойкости палладиевых комплексов. Соединения типа $[PdX_4]^{2-}$. ДАН СССР, 153, № 6 (1963).
4. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, Н. В. Киселева. К вопросу о константах нестойкости галогенидов палладия (II). ЖНХ, XII, вып. 5 (1967).
5. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, Н. В. Киселева. О константах нестойкости аммиачных комплексов палладия (II). ДАН СССР. 172, № 4 (1967).

Подписано к печати 24/IV 1967 г. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бум. л. 3/8. Печ. л. 3/4= = 3/4 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 0,66. Тип. зак. № 240. М-08606. Тираж 200. Бесплатно.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д 1.