

А. А. ГРИНБЕРГ и Б. В. ПТИЦЫН

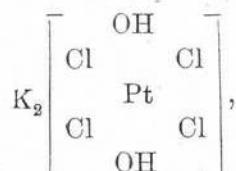
О ТИТРОВАНИИ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ
ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Давно известно, что между соединениями двухвалентной платины и непредельными углеводородами этиленового ряда имеются черты близкой аналогии. Эта аналогия проявляется: 1) в наличии у обоих классов соединений геометрической изомерии и 2) в наличии способности к реакциям присоединения галоидов, элементов перекиси водорода и т. д.

Известно также, что для уяснения строения непредельных органических соединений изучение реакций окисления играет очень большую роль. Руководимый этой идеей покойный Л. А. Чугаев предпринял в сотрудничестве с В. Г. Хлопиным и И. И. Черняевым серию исследований по изучению окисления соединений двухвалентной платины озоном, перекисью водорода и персульфатом калия. Эти исследования привели к установлению целого ряда интереснейших фактов. Так, достаточно вспомнить о том, что при окислении озоном соли Шейроне в щелочном растворе были получены впервые соли гидроксопентаминового ряда $[Pt_5NH_3OH]X_3$.¹

В совместной работе с И. И. Черняевым по изучению окисления персульфатом, Л. А. получил соединения трехвалентной платины.²

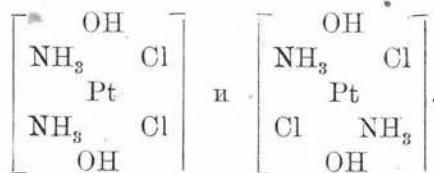
Для нас сейчас особенно интересна работа Л. А. Чугаева и В. Г. Хлопина по изучению действия на соединения двухвалентной платины перекиси водорода. При этом они нашли, что соединения двухвалентной платины окисляются таким образом, что происходит присоединение в трансположении двух гидроксильных групп. Хлороплатинит калия $K_2[PtCl_4]$ при этом превращается в



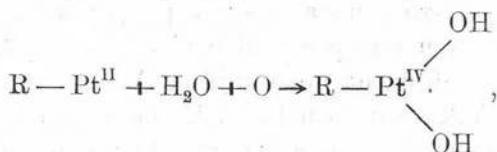
¹ Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин. Изв. Инст. по изуч. плат и др. благор. мет., 4, 1926, 80.

² Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 124.

хлориды Пейроне и Рейзе соответственно в



Обсуждая результаты этой работы, авторы проводили параллель между найденной ими реакцией и известной реакцией Вагнера получения гликолей путем окисления олефинов перманганатом. Относительно недавно мы решили поставить опыты с целью убедиться, нельзя ли, не ограничиваясь аналогией, действительно попробовать применимость реакций Вагнера к соединениям двухвалентной платины. Результаты получились следующие: оказалось, что целый ряд соединений двухвалентной платины действительно обесцвечивает KMnO_4 как в кислом, так и в нейтральном растворе. Для кислого раствора реакция идет по следующей схеме:



т. е. на окисление каждого атома платины расходуется 1 атом кислорода перманганата. Таким образом, реакция Вагнера действительно приложима и к соединениям двухвалентной платины.

Полученные нами данные представляют интерес в трех направлениях: 1) с точки зрения аналитической, 2) с точки зрения препаративной и 3) в связи с вопросом о механизме окисления соединений двухвалентной Pt до четырехвалентного состояния. С аналитической точки зрения найденная нами реакция является удобным и быстрым методом количественного определения платины в двухвалентном состоянии. Если иметь в лаборатории установленный раствор KMnO_4 , то задача определения платины в таких соединениях, как $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и целый ряд других может быть решена в течение едва ли не менее получаса. Как можно видеть из прилагаемых данных, точность определения в громадном большинстве испытанных нами случаев не уступает точности весового определения. Правда необходимо признать, что метод титрования перманганатом не является столь общим в применении, как общеизвестный весовой метод определения платины. Так, он неприменим во всех тех случаях, когда заключающее двухвалентную платину соединение кроме того содержит еще радикалы или группы, тоже способные окисляться перманганатом в кислом растворе. Наши опыты показали, что например титрование комплексов, содержащих группы $\text{NO}_2(\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4])$, C_2O_4 , SCN , а также пиридин (а в некоторых случаях и этилендиамин), приводит, как правило, к слишком высоким цифрам для содержания платины. Особенно любо-

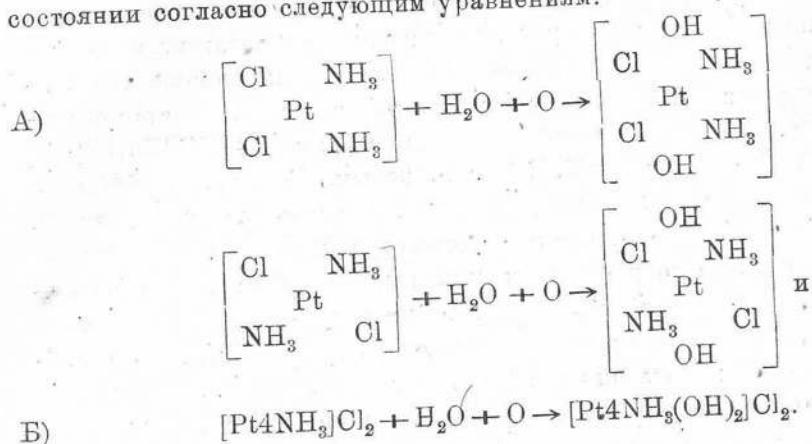
пытно, что это наблюдается для пиридина. Природа продуктов окисления координативно-связанного пиридина выясняется нами в настоящее время. Однако, с другой стороны, в некоторых случаях предлагаемый нами объемный метод имеет преимущество перед весовым. Так каждому химику, которому приходилось определять платину в соединениях, содержащих кроме платины еще и другие металлы (напр. $K_2[PtCl_4]$), известно, что определение Pt после предварительного сплавления с содой является весьма кропотливой, неприятной операцией, причем очень значительный процент анализов приводит к неудовлетворительным результатам (потеря платины). Определение платины в гетерометаллических комплексах связано часто с длительным процессом разделения входящих в состав соединения металлов. Примером может служить соединение $[Ni_3En][PtCl_4]$ изученное А. А. Гринбергом и Н. К. Шпеницыным.¹ Весовое определение платины в этом соединении было сопряжено с выполнением следующих операций: 1) растворение навески комплекса в царской водке с последующим выпариванием досуха и двукратным пропариванием с HCl на вядной бане; 2) осаждение хлороплатината аммония со стоянием в течение 12 часов; 3) фильтрование, промывание и осторожное прокаливание хлороплатината аммония; 4) взвешивание полученной платины.

Совокупность операций требовала двух дней работы. Между тем, путем титрования определение платины было выполнено нами в течение нескольких минут с неменьшей, а наоборот, даже с большей точностью. Точно так же приведенные в экспериментальной части примеры указывают на возможность определения двухвалентной платины в присутствии двухвалентного палладия (не титруется перманганатом в условиях опыта), а также трехвалентного родия (тоже не титруется). Для анализа хлороплатинита наш метод безусловно является значительно более удобным, нежели весовой. Если принять во внимание: 1) что предлагаемый метод вполне допускает потенциометрическое видоизменение титрования, вследствие чего оказывается возможным титровать сильно-окрашенные жидкости, 2) что по предварительным опытам можно тем же путем количественно определять трехвалентный иридий и 3) что его комбинирование с ныне разрабатываемым нами методом объемного определения четырехвалентной платины сможет привести к возможности объемного определения платины и иридия в смеси с другими металлами, то станет ясно, что найденная нами реакция может сыграть значительную роль в дальнейшей разработке методики анализа платиновых металлов.

В препаративном отношении описываемая реакция заслуживает большого внимания. Она дает возможность легко и гладко приготовлять различные соединения четырехвалентной платины, исходя из соответствующих производных двухвалентного металла. Так, относящиеся к классу

¹ А. А. Гринберг и Н. К. Шпеницын. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 5, 1927.

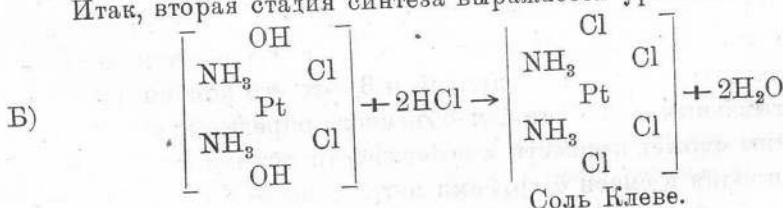
нейэлектролитов соли Клеве и Жерара, а именно $[Pt_2NH_3Cl_4]$ пись и $[Pt_2NH_3Cl_4]$ транс, а также хлорид Гро $[Pt_4NH_3Cl_2]Cl_2$ до сих пор обычно получались действием газообразного хлора на хлориды Пейроне, второго и первого основания Рейзе. Реакции эти довольно длительны и обычно сопровождаются получением побочных продуктов, отделение которых иногда бывает сопряжено с большими затруднениями. По нашему способу эти соли получаются очень быстро и в очень чистом состоянии согласно следующим уравнениям:



В последнем случае реакцию окисления надо вести в присутствии большого избытка $MnSO_4$ (ионогенный хлор).

Гидроксилы, стоящие при четырехвалентной платине очень легко вымениваются на кислотные остатки при действии соответствующих кислот.¹ Поэтому достаточно прокипятить полученные при окислении перманганатом растворы с соляной кислотой, чтобы все гидроксилы заменились хлорами и соответствующие труднорастворимые продукты при охлаждении выделились из раствора.

Итак, вторая стадия синтеза выражается уравнениями типа:

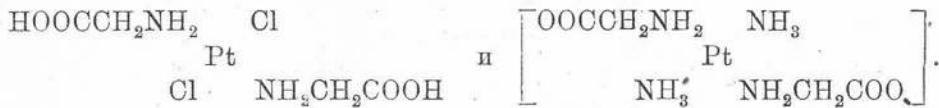


Приготовленные нами по этому способу соли Клеве и Жерара сразу же выделились из раствора в аналитически-чистом состоянии. Точно таким же путем хлороплатинит может быть гладко количественно окислен в хлороплатинат.

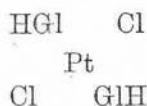
Очень интересные продукты были получены нами при применении этого метода к ранее описанным нами комплексам двухвалентной платины,

¹ Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 5, 1927, 85.

содержащим молекулу гликоколля или остаток гликоколля $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, в дальнейшем обозначаемый символом Gl. В частности мы окисляли соединения.

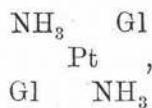


Первое из этих соединений давало в условиях титрования перманганатом несколько повышенную цифру платины (48.57% и 48.56% , теория 46.89%), притом как в отсутствии MnSO_4 , так и в присутствии избытка этого соединения. Титрование велось при нагревании, так как на холоду

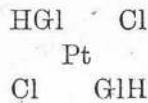


плохо растворимо.

Повышенная цифра, повидимому, связана с частичным окислением гликоколля. Второе соединение при титровании нагретого раствора также давало повышенные цифры (53.99% Pt вместо полагающихся по теории 51.47%), однако на холоду оно титровалось почти теоретически (найдено 50.92% Pt; теория 51.47%). В этом случае титровать на холоду было возможно, так как соединение



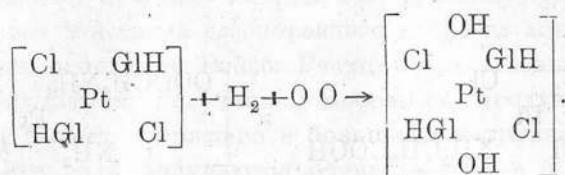
обладая основными свойствами с чрезвычайной легкостью растворимо в кислотах, и в частности в H_2SO_4 . После окисления



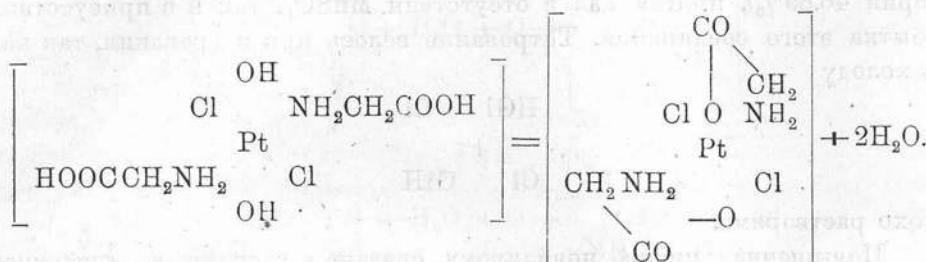
KMnO_4 в присутствии H_2SO_4 из разбавленного раствора выделились лимонно-желтые, прекрасно образованные кристаллы. Бещество чрезвычайно трудно растворимо в воде. Не растворяется в аммиаке на холоду. Растворение его в воде практически не меняет ее реакции по отношению к индикаторам, при нагревании обнаруживается чуть заметное подщелачивание по отношению к метилроту. Определения платины дали цифры 46.45 и 46.69% Pt, которые соответствуют составу $[\text{Pt}2\text{GlCl}_2]$ (47.13% Pt).

По составу это соединение практически не отличимо от исходного соединения $[\text{Pt}2\text{GlHCl}_2]$ (разница в молекулярном весе на 2 водорода), однако, очень резко отличается по свойствам (исходный продукт является

резко выраженной кислотой). Образуется оно, повидимому, по следующей реакции:

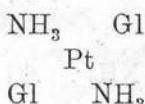


Далее за счет карбоксильных водородов и гидроксидов проходит замыкание циклов с отщеплением воды:

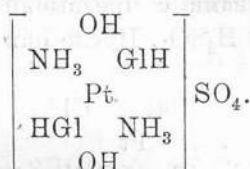


Таким образом, получается соль Жерара, в которой 2 аммиака и 2 хлора замещены группами гликоколля.

Окисление тетрамина

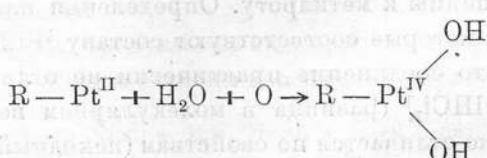


в сернокислом растворе соответственно привело к очень интересному продукту состава

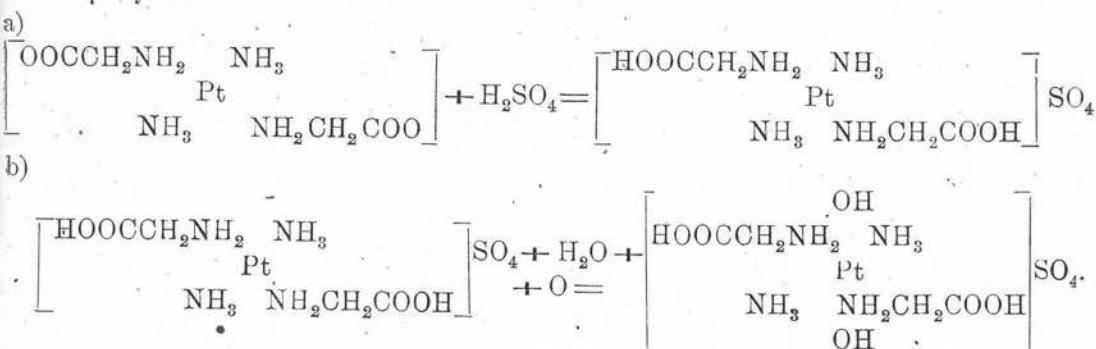


Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{G1H} \cdot (\text{OH})_2]\text{SO}_4$ 38.48% Pt
Найдено 38.68% Pt

Твердо установленное строение исходного соединения в связи с опытно-установленным единообразием механизма окисления соединений двухвалентной платины по вышеприведенной схеме:



не оставляет сомнений в следующем характере образования полученного продукта:



Дальнейшее исследование соединений четырехвалентной платины, содержащих гликоколль, а также работы по применению описанной реакции для синтеза ряда новых производных четырехвалентной платины, ведутся в настоящее время.

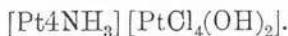
Переходим к рассмотрению найденной нами реакции в связи с вопросом о механизме перехода двухвалентной платины в четырехвалентное состояние.

Прежде всего следует отметить обнаруженный нами любопытный факт, а именно, что атом двухвалентной платины окисляется более или менее легко в зависимости от природы групп или радикалов, с ним связанных. Так хлороплатинит калия окисляется перманганатом как в кислом, так и в нейтральном растворе, в то время как например платонитрит калия, в кислом растворе дающий повышенные цифры, в нейтральном растворе перманганата не обесцвечивает. С другой стороны, ион $[\text{Pt}4\text{NH}_3]^{++}$ окисляется легче, чем ион $[\text{PtCl}_4]^{--}$. Это явствует, например, из следующих опытов.

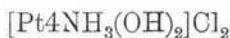
Если взять определенную навеску $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, окислить ее перманганатом в сернокислом растворе и затем прибавить к раствору хлорида первого основания Рейзе, то происходит выпадение зеленой игольчатой соли, которая по анализу, представляет собой ни что иное как соль Магнуса. Между тем, принимая во внимание, что окисление хлороплатинита в условиях титрования идет строго количественно, возникновение значительных количеств соли Магнуса можно объяснить только так, что при прибавлении $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ происходит его окисление за счет имеющегося в растворе дигидроксохлороплатината $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, причем получающийся при этом хлороплатинит дает с непрореагировавшим еще $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ соль Магнуса. Происходящие при этом реакции могут быть выражены уравнениями:



Интересно сопоставить эти данные с результатами, полученными Чугаевым и Хлопиным при действии $[Pt4NH_3]Cl_2$ на раствор $K_2[PtCl_4]$, окисленного перекисью водорода. Ими была при этом получена розовая соль, которой они приписали следующую формулу:



Эта формула представляется мало вероятной, уже хотя бы потому, что соль эта окрашена в характерный для хлороплатинитов розовый цвет, между тем как заведомое производное дигидроксоплатината, а именно полученная нами соль $Ag_2[PtCl_4(OH)_2]$, имеет желтый цвет, вообще свойственный хлороплатинатам. При взаимодействии заведомого



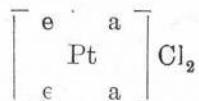
с $K_2[PtCl_4]$ мы действительно получили розовую соль, повидимому идентичную с солью Чугаева и Хлопина.



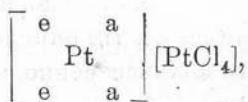
довольно легко растворима в воде. При взаимодействии с избытком хлорида первого основания Рейзе она должна дать соль Магнуса, таковую мы и получили.

Таким образом, факт миграции гидроксилов от иона дигидроксоплатината к иону $[Pt4NH_3]^{++}$ можно считать доказанным.

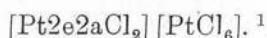
Очень интересно, что подобные же явления наблюдал уже Иергенсен при изучении взаимодействия $H_2[PtCl_6]$ с некоторыми смешанными тетраминами двухвалентной платины. Так например при действии $H_2[PtCl_6]$ на



он наблюдал немедленное выпадение зеленого хлороплатинита состава



который избытком $H_2[PtCl_6]$ подвергался дальнейшему окислению с образованием краснокоричневых кристаллов вероятного состава



Аналогичным образом ведет себя и соответствующий транс-изомер, а также $[Pt4Py]Cl_2$.

¹ e = этиламин.

В одном случае нам как-будто бы удалось наблюдать и обратное явление, а именно миграцию гидроксилов от иона $[Pt_4NH_3(OH)_2]^{++}$ к $[PtCl_4]^{--}$. За это говорит тот факт, что если вести реакцию двойного обмена между заведомой солью $[Pt_4NH_3(OH)_2]Cl_2$ и $K_2[PtCl_4]$ в присутствии $MnSO_4$, то наряду с нормальным продуктом реакции, а именно розовым хлороплатинитом, получалась также игольчатая зеленая соль.

Дальнейшее изучение этих высокоподходящих явлений ведется в настоящее время.

Таким образом, мы получаем следующий ряд комплексных платиновых ионов в порядке уменьшающейся легкости окисления:



Мы надеемся, что в дальнейшем нам удастся конкретизировать этот ряд с помощью определения соответствующих окислительных потенциалов. Обнаруженная связь между легкостью окисления и природой координативно-связанных групп может объясняться двумя причинами. Либо мы здесь имеем довольно яркий (между прочим далеко не единственный) пример взаимного влияния характера насыщения побочных и главных сродств, либо мы здесь сталкиваемся с влиянием пространственного фактора. По целому ряду соображений первое предположение кажется более вероятным.

Далее возникает крайне интересный и важный вопрос о том, каким же собственно образом осуществляется взаимодействие между окисляемым платиновым соединением и окислителем, в данном частном случае перманганатом. Сколько нам известно, не существует каких-либо детальных представлений о механизме окислительного действия перманганата. Имеются только формальные схемы соответствующих процессов, учитывающие изменение числа зарядов. Неизвестно, какое именно соединение фактически окисляет, $KMnO_4$, $H MnO_4$, Mn_2O_7 или содержащийся в растворе перманганата свободный атомный кислород, регенерируемый затем за счет одного из вышеназванных продуктов.

С другой стороны, вопрос об окислении платиновых комплексов перманганатом является лишь частным случаем общей проблемы механизма окисления двухвалентной платины до четырехвалентной, причем это окисление может быть осуществлено с помощью галоидов, перекиси водорода, азотной кислоты и т. п.

Суммируя, мы можем сказать, что мы на данном частном примере сталкиваемся с совершенно общей проблемой о механизме окислительных процессов.

При попытке решения этой проблемы для интересующего нас частного случая, мы руководствовались прежде всего следующими соображениями:

1) мы стоим на точке зрения так называемого принципа Manchot, утверждающего, что процессу окисления должен предшествовать процесс

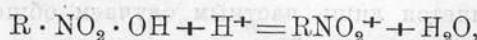
объединения окисляемого вещества с окислителем в некоторый сложный комплекс, далее уже претерпевающий характерный распад;

2) мы считали необходимым искать черты аналогии в действии различных окислителей на одни и те же соединения, полагая, что основная схема окисления может быть во всех случаях одна и та же.

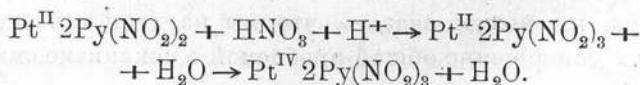
При окислении соединений двухвалентной платины перманганатом в кислом растворе, в общем реакция идет так же, как и в случае перекиси водорода. Разница только в том, что действие перекиси водорода, осуществляющее в щелочной среде, позволяет легко выделить соответствующие гидроксосоединения, между тем как в кислом растворе гидроксины с большой легкостью замещаются кислотными остатками, так что изолирование неизмененных гидроксосоединений удалось нам только в двух случаях ($\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Pt}2\text{NH}_32\text{GIIH}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$).

Отсюда может быть можно было сделать вывод, что промежуточным продуктом при действии перманганата является перекись водорода. Однако, такое предположение плохо вяжется с результатами работ Морица Траубе, нападшего, что H_2O_2 постоянно образуется при действии водорода *in statu nascendi* на молекулярный кислород, но не образуется при непосредственном окислении воды.

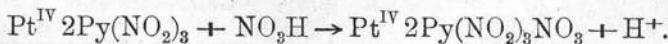
Представление о том, что окислению должно предшествовать образование промежуточного продукта присоединения, находит прочную снову в данных И. И. Черняева, недавно изучившего действие азотной кислоты на пис-нейтролиты двухвалентной платины.¹ Окисляя азотной кислотой плато-пис-дипиридин-динитрит $[\text{Pt}2\text{Py}(\text{NO}_2)_2]$ Черняев изолировал промежуточный продукт присоединения одной молекулы HNO_3 к динитриту, а именно соединение $\text{Pt}2\text{Py}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Сначала получается этот продукт, а уже затем идет самое окисление, для которого Черняев принимает нижеизложенную схему, предполагающую аналогию между „нитрореакцией“ и амидореакцией у. соединений четырехвалентной платины. Он считает, что первоначально присоединяющаяся координативно-связанная молекула HNO_3 при взаимодействии с имеющимися в растворе водородными ионами претерпевает распад по схеме



т. е. что азотная кислота в данном случае ведет себя как основание. Общая схема окисления рисуется в следующем виде:

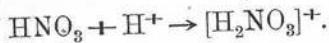


Далее, ненасыщенный, имеющий одно свободное координационное место, радикал $\text{Pt}^{\text{IV}} 2\text{Py}(\text{NO}_2)_3$ реагирует с азотной кислотой по уравнению:

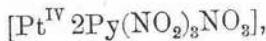


¹ И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 8, 1931, 55.

Схема эта представляется нам не вполне безукоризненной. Проведение аналогии между нитрореакцией (т. е. реакцией отщепления гидроксила от координативно-связанной HNO_3) и амидореакцией (т. е. реакцией отрыва иона водорода от координативно-связанного NH_3) затрудняется тем обстоятельством, что амидореакция физически понятна и естественна как результат взаимного отталкивания положительно заряженного центрального иона и иона водорода, между тем как отрыв отрицательного гидроксила от молекулы NO_2OH , находящейся в поле положительного иона, отнюдь не столь естественен. С другой стороны, носомненно существующие у азотной кислоты основные свойства обусловливаются не отщеплением гидроксила, а тенденцией к присоединению иона водорода по схеме:



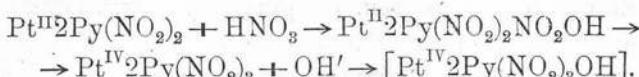
Поэтому нам кажется, что в этой части схемы Черняева должна быть изменена, тем более, что может быть предложена другая схема, вполне согласная с физическими представлениями и допускающая более широкое применение. Прежде чем ее изложить, нам хотелось бы однако обратить внимание на одно обстоятельство, крайне существенное для всего нашего дальнейшего построения. При вышеописанном окислении $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Py}(\text{NO}_2)_2]$ — пис., Черняев в конечном итоге получил тринитронитрат



который содержит три совершенно одинаковые нитрогруппы NO_2 . Две из трех групп заключались в исходном соединении. Третья возникла из первоначально присоединившейся целиком молекулы HNO_3 . Спрашивается, что должно было произойти с NO_2 -группой азотной кислоты чтобы она стала идентичной двум нитритным группам уже первоначально заключавшимся в комплексе. Совершенно очевидно, что на эту третью NO_2 -группу должны были с платины перейти 2 электрона и притом оба электрона на одну и ту же группу. Это несомненно, иначе в комплексе не могли бы оказаться три одинаковые по свойствам NO_2 -группы. Так себе представляет дело и сам И. И. Черняев, мы же считаем, что эта установленная им возможность перехода двух электронов с платины на одну и ту же координативно-связанную группу представляет собой факт огромной теоретической важности.

Теперь, основываясь на этом последнем факте, мы можем изложить нашу точку зрения на механизм окисления азотной кислотой, а затем и перманганатом и другими окислителями. Мы полагаем, что сначала происходит присоединение молекулы HNO_3 , как целого (это доказано Черняевым опытным путем), затем происходит не отрыв гидроксила под действием H^+ -иона, а перескок двух электронов с платины на молекулу HNO_3 или NO_2OH . Переход двух электронов на группу NO_2 азотной кислоты превращает ее в отрицательно-заряженный нитритный ион. Совершенно

понятно, что после этого создаются физически-естественные условия для отрыва отрицательно-заряженного гидроксила от отрицательно же заряженного нитрит-иона. Если бы на нитрогруппу азотной кислоты перешел только один электрон, то можно было бы ожидать отщепления нейтрального Бонгэфферовского гидроксила. Однако, в данном случае факт тождества содержащихся в конечном продукте нитрогрупп подтверждает правильность первой схемы. Итак, наше воззрение может быть формулировано следующим образом



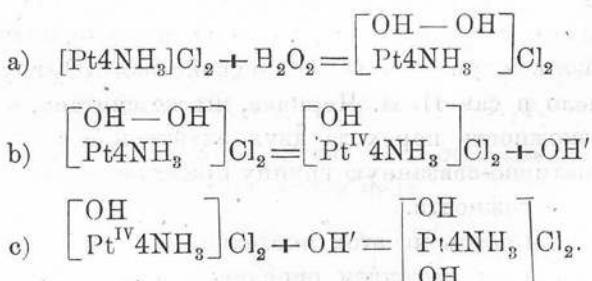
Далее



Само собой, что заполнение вакантного координационного места в промежуточно-образующемся ненасыщенном комплексном ионе может итти и не только через гидроксоколь, но и прямо через присоединение иона NO_3' , освобождаемого взаимодействием молекулы HNO_3 с ионом OH' , вытолкнутым из комплексного иона.

Разница между, взглядом Черняева и нашим сводится, стало быть, к тому, что, по нашему, процесс окисления платины предшествует отщеплению гидроксила и обуславливает самую возможность его отрыва.

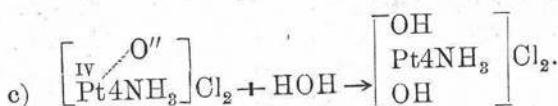
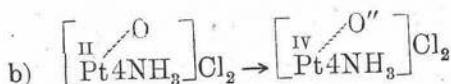
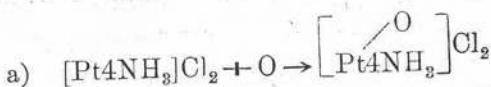
Представляется весьма вероятным, что этот механизм имеет общее значение. Так можно себе представить, что окисление перекисью водорода идет таким же образом: сначала образование продукта присоединения молекулы H_2O_2 к окисляемому комплексному иону, затем переход электронов с платины на перекись водорода, возникновение координативно-ненасыщенного (с пятью заместителями) иона четырехвалентной платины и, наконец, присоединение недостающей (шестой) координированной группы. При этом могут быть следующие видоизменения процесса:



Это в случае если на молекулу H_2O_2 сразу перейдут два электрона. Если же перейдет только один электрон, то промежуточно образуется ион трехвалентной платины и отщепится свободный гидроксил, который сам по себе должен обладать сильно-окисляющим действием (перекись водорода *in statu nascendi*).

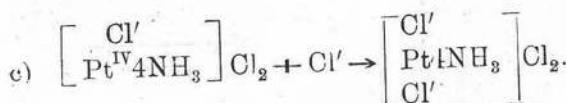
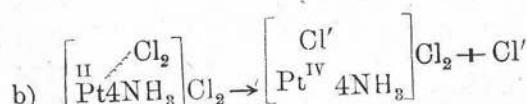
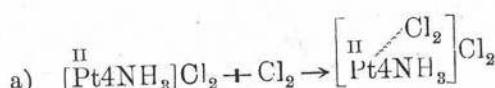
Надо однако иметь в виду, что платиновые комплексы с перекисью водорода, аналогичные соединению Черняева $\text{Pt}2\text{Py}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ пока еще не изолированы. В случае перманганата первичная стадия процесса окисления нам пока неизвестна. Мы не знаем, происходит ли здесь соединение комплексного платинового иона с молекулой HMnO_4 , Mn_2O_7 или какой-нибудь иной. Если однако, принять, что к комплексному иону тем или иным способом присоединился атом кислорода (либо сам по себе, либо в результате распада образующегося первично двойного комплекса), то дальнейший ход процесса представляется в таком виде:

(на примере $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}$)



Стало быть, сначала атом кислорода присоединяется к иону двухвалентной платины (вероятно поляризационными силами), затем два электрона переходят на кислород, причем образуется ион четырехвалентной платины и координативно связанный двухвалентный ион кислорода. Далее, двухвалентный кислородный ион притягивает водородный ион воды, превращаясь при этом в гидроксильный ион. Наконец, вакантное координационное место заполняется оставшимся свободным гидроксильным ионом воды. Таким образом, становится понятным характер продуктов, получаемых при окислении перманганатом.

Аналогичный механизм можно предположить для окисления соединений двухвалентной платины галоидами, например хлором. Схема:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титрование производилось $\frac{1}{10}$ N и $\frac{1}{20}$ N раствором KMnO_4 в присутствии серной кислоты. Нами в начале употреблялся для титрования деци-normalный раствор. Впоследствии же в целях повышения точности метода мы перешли к $\frac{1}{20}$ N раствору перманганата. В этом случае количество затраченных кубических сантиметров раствора KMnO_4 , при на-веске в 0.1 г колебалось в зависимости от исследуемого вещества в пределах от 7 до 13, что отвечает точности определения процентного содержания платины — 0.4—0.25%. Более разбавленные растворы KMnO_4 в работе менее удобны, вследствие их неустойчивости.

Условия титрования вариировались в зависимости от природы вещества, подлежащего исследованию. В некоторых случаях реакцию окисления удобнее вести на холода, в некоторых же при нагревании. Определяющими факторами здесь являются, с одной стороны, растворимость вещества, а с другой стороны, наличие в комплексе групп, способных окисляться при повышенной температуре:

Титрование $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

Ввиду того, что раствор $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ сам по себе имеет красную окраску титрование приходилось вести в сильно разбавленных растворах для того, чтобы иметь возможность отметить момент изменения окраски. Реакция велась в присутствии серной кислоты при нагревании. По мере прибавления KMnO_4 раствор из оранжевого постепенно делается лимонно-желтым; конец реакции отчетливо заметен — от одной капли раствора KMnO_4 окраска переходит в оранжевую. Точность определения можно значительно повысить, сравнивая изменение окраски титруемого раствора с лимонно-желтым, не сполна окисленным раствором $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Теоретич. содержание Pt = 46.99%

Навеска в г	Концентр. KMnO_4	Число куб. см	Найд. % Pt
0.4542	N/10	22.12	47.04
0.3033	N/10	14.73	46.92
0.2046	N/10	9.98	47.12
0.1992	N/20	18.96	47.64
0.1269	N/20	11.98	47.24
0.0826	N/20	7.78	47.14
0.2721	N/20	25.94	46.89
0.1661	N/20	15.88	46.93
Среднее			47.12

Продуктом реакции окисления $K_2[PtCl_4]$ является $K_2[PtCl_4(OH)_2]$, который и был нами выделен в виде $Ag_2[PtCl_4(OH)_2]$. Это соединение представляет собой соль темно-желтого цвета, не изменяющегося при сушении.

Вычислено для $Ag_2[PtCl_4(OH)_2]$	70.03% Pt + Ag
Найдено	69.81% Pt + Ag.

При действии на раствор дигидроксохлороплатината соляной кислоты с последующим прибавлением $CsCl$ было качественно констатировано образование трудно-растворимого $Cs_2[PtCl_6]$.

Титрование $[Pt_2NH_3Cl_2]$ пис

Титрование хлорида Пейроне обычно производилось при нагревании, ибо эта соль плохо растворима в воде. Момент окончания реакции характеризуется отчетливым переходом из желтой окраски в оранжевую. Чрезвычайно интересным является то обстоятельство, что при титровании хлорида Пейроне систематически получаются повышенные цифры содержания Pt (в среднем на 0.74%). Если объяснить этот повышенный расход $KMnO_4$ окислением соляной кислоты, образующейся при гидролизе $[Pt_2NH_3Cl_2]$, то совершенно непонятным является тот факт, что титрование хлорида второго основания Рейзе приводит к теоретическим результатам, несмотря на то, что хлор в хлориде второго основания Рейзе должен, согласно гипотезе трансвлияния Черняева, обладать большей подвижностью нежели в хлориде Пейроне. Кроме того, как то видно из приведенной таблицы, титрование хлорида Пейроне на холода в присутствии значительного количества $MnSO_4$ привело к тем же результатам, что и титрование при нагревании, из чего явствует, что повышенный расход $KMnO_4$ не может быть объяснен окислением HCl. Мы пока еще не можем предложить исчерпывающего объяснения этого чрезвычайно интересного факта. Данные, полученные для хлорида Пейроне, приведены в табл. 2.

После нагревания раствора окисленной соли Пейроне с соляной кислотой и последующего охлаждения из раствора выделяются прекрасно образованные кристаллы соли Клеве.

Вычислено для $[Pt_2NH_3Cl_4]$	52.60% Pt
Найдено	52.50% Pt

Титрование $[Pt_2NH_3Cl_2]$ транс

При титровании горячего раствора хлорида второго основания Рейзе, подкисленного серной кислотой, получаются результаты, совпадающие с теоретическим содержанием Pt. Изменение окраски при конце реакции совершенно то же, что и для хлорида Пейроне. Обработка раствора окис-

Таблица 2

Pt₂NH₃Cl₂ пис. Теоретич. содержание Pt = 65.04%

Навеска в г	Концентр. KMnO ₄	Число куб. см	Найд. % Pt	Условия титрования
0.1806	N/10	12.25	65.52	
0.1599	N/10	10.91	65.91	При нагревании
0.1841	N/10	12.60	66.18	
0.8324	N/10	22.67	65.91	При нагревании с MnSO ₄
0.0981	N/20	18.00	64.33	
0.0867	N/20	11.88	65.67	При нагревании в сильно-кислом растворе
0.1185	N/20	15.63	66.00	
0.1127	N/20	14.88	66.12	
0.2116	N/20	28.36	65.91	
0.0934	N/20	12.52	65.92	При нагревании
0.1106	N/20	14.80	65.81	
0.1061	N/20	14.19	65.77	На холоду
0.1462	N/20	19.67	66.18	На холоду с MnSO ₄
Среднее		65.78		

Таблица 3

[Pt₂NH₃Cl₂] транс. Теоретич. содержание Pt = 65.04%

Навеска в г	Концентр. KMnO ₄	Число куб. см	Найд. % Pt	Условия титрования
0.0696	N/20	8.97	64.51	
0.1192	N/20	15.50	65.07	При нагревании
0.0758	N/20	9.83	64.90	
Среднее .		64.83		

ленного хлорида второго основания Рейзе соляной кислотой привела к образованию соли Жерара.

Вычислено для [Pt₂NH₃Cl₄] 52.60% Pt

Найдено 52.54% Pt

Из других изомеров того же состава были подвергнуты исследованию [Pt₄NH₃][PtCl₄] и [Pt₄NH₃][PtNH₃Cl₃]₂. Обе эти соли могут быть количественно оттитрованы при нагревании в присутствии H₂SO₄. Достойно замечания, что соль Магнуса хорошо растворяется при нагревании в разбавленной серной кислоте и может быть выделена в неизменном виде при охлаждении раствора.

Титрование $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

Эта соль может быть очень точно оттитрована в кислом растворе на холода в присутствии большого избытка $MnSO_4$. При титровании горячих растворов результаты получаются неверные, благодаря тому, что часть $KMnO_4$ расходуется на окисление HCl .

При концентрировании на водяной бане сернокислого раствора окисленного хлорида первого основания Рейзе выпадает прекрасно-обращенный шелковистый белый осадок.

Вещество заметно растворимо в воде, дает реакцию на ион SO_4^{2-} , ионного хлора не содержит, с иодистым калием дает графитоподобный осадок.

Таблица 4
 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Теоретич. содержание Pt = 58.40%

Навеска в г	Концентр. $KMnO_4$	Число куб. см	Найд. % Pt	Условия титрования
0.0725	N/20	8.68	59.60	На холода, 18 куб. см $MnSO_4$, 200 куб. см H_2O_1
0.1177	N/20	13.88	59.00	{ На холода, 35 куб. см $MnSO_4$, 200 куб. см H_2O + 10 куб. см H_2SO_4
0.0945	N/20	11.04	58.53	
0.0771	N/20	9.04	58.69	На холода, 25 куб. см $MnSO_4$, 200 куб. см H_2O + 10 куб. см H_2SO_4
		Среднее	58.74	

док, характерный для хлорида Гро. Анализ промытого водой и высушенного при 120° продукта показал следующее:

Вычислено для $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ 45.87% Pt; 7.45% S
 Найдено 45.29% Pt; 7.49% S

Полученные данные не оставляют сомнения в том, что продуктом окисления хлорида первого основания Рейзе является хлорид Гро, образующийся в растворе за счет взаимодействия первоначально образующегося дигидроксотетрамина с HCl .

После спекания сульфата с содой в фильтрате обнаруживается освобожденный хлор.

Водный раствор $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ показывает следующее отношение к реагентам:

- 1) при добавлении $K_2[PtCl_4]$ получается смесь зеленой и розовой солей (ср. стр. 85).
- 2) с $K_2[PdCl_4]$ получается коричневый (цвета хлоропалладитов) кристаллический осадок, довольно трудно растворимый в воде.

Вычислено для $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 [PdCl_4]$ 51.82% Pt + Pd
 Найдено 51.37% Pt + Pd

1 Этот опыт, где количество $MnSO_4$ было явно недостаточно, не принят во внимание при вычислении среднего значения.

Титрование $[Pt_4NH_3]Cl_2$

Эта соль может быть очень точно оттитрована в кислом растворе на холода в присутствии большого избытка $MnSO_4$. При титровании горячих растворов результаты получаются неверные, благодаря тому, что часть $KMnO_4$ расходуется на окисление HCl .

При концентрировании на водяной бане сернокислого раствора окисленного хлорида первого основания Рейзе выпадает прекрасно-образованный шелковистый белый осадок.

Вещество заметно растворимо в воде, дает реакцию на ион SO_4^{2-} , ионного хлора не содержит, с иодистым калием дает графитоподобный осадок,

Таблица 4

Pt₄NH₃Cl₂. Теоретич. содержание Pt = 58.40%

Навеска в г	Концентр. $KMnO_4$	Число куб. см	Найд. % Pt	Условия титрования
0.0725	N/20	8.68	59.60	На холода, 18 куб. см $MnSO_4$, 200 куб. см H_2O^1
0.1177	N/20	13.88	59.00	{ На холода, 35 куб. см $MnSO_4$, 200 куб. см $H_2O \rightarrow 10$ куб. см H_2SO_4
0.0945	N/20	11.04	58.53	
0.0771	N/20	9.04	58.69	На холода, 25 куб. см $MnSO_4$, 200 куб. см $H_2O \rightarrow 10$ куб. см H_2SO_4
Среднее		58.74		

док, характерный для хлорида Гро. Анализ промытого водой и высушенного при 120° продукта показал следующее:

Вычислено для $[Pt_4NH_3Cl_2]SO_4$ 45.87% Pt; 7.45% S

Найдено 45.29% Pt; 7.49% S

Полученные данные не оставляют сомнения в том, что продуктом окисления хлорида первого основания Рейзе является хлорид Гро, образующийся в растворе за счет взаимодействия первоначально образующегося дигидрокситетрамина с HCl .

После спекания сульфата с содой в фильтрате обнаруживается освобожденный хлор.

Водный раствор $[Pt_4NH_3Cl_2]SO_4$ показывает следующее отношение к реагентам:

1) при добавлении $K_2[PtCl_4]$ получается смесь зеленой и розовой солей (ср. стр. 85).

2) с $K_2[PdCl_4]$ получается коричневый (цвета хлоропалладитов) кристаллический осадок, довольно растворимый в воде.

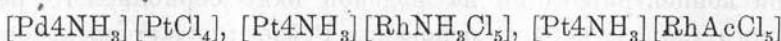
Вычислено для $[Pt_4NH_3Cl_2][PdCl_4]$ 51.82% Pt + Pd

Найдено 51.37% Pt + Pd

¹ Этот опыт, где количество $MnSO_4$ было явно недостаточно, не принят во внимание при вычислении среднего значения.

3) при приливании HCl к раствору $[Pt_4NH_3Cl_2]SO_4$ немедленно выпадает трудно-растворимый светло-желтый осадок хлорида Гро, состав которого был проверен анализом и реакцией с KI.

С аналитической точки зрения совершенно особый интерес представляет определение Pt в гетерометаллических соединениях. Нами были исследованы следующие соединения:



и



Гетерометаллические комплексы Pt и Rh были нам предоставлены В. В. Лебединским, за что мы приносим ему искреннюю благодарность. Титрование производилось в горячем растворе в присутствии серной кислоты. Во всех этих случаях окислению подвергается лишь Pt^{II} , другой же металл, входящий в комплекс, остается неизмененным. Опыт титрования $K_2[PtCl_4]$ в присутствии $K_2[PdCl_4]$ (0.0901 г $K_2[PtCl_4]$ и 0.1460 г $K_2[PdCl_4]$) дал содержание Pt несколько большее теоретического ($48.30\% Pt$ вместо $46.99\% Pt$). Это обстоятельство несомненно объясняется малой точностью титрования вследствие сильной окраски раствора хлоропалладита и трудностью фиксирования конца реакции. Результаты титрования гетерометаллических соединений приведены в табл. 5.

Таблица 5 (сводная)

Ф о р м у л а	Теор. % Pt	Найд. % Pt
$K_2[PtCl_4]$	46.9	47.12
$[Pt_4NH_3]Cl_2$	58.40	58.74
$[Pt_2NH_3Cl_2]$ цис	65.04	65.78
$[Pt_2NH_3Cl_2]$ транс.	65.04	64.83
$[Pt_4NH_3][PtCl_4]$	65.04	65.01
$[Pt_4NH_3][PtNH_3Cl_3]_2$	65.04	65.29
$[Pd_4NH_3][PtCl_4]$	38.15	38.19
$[Pt_4NH_3][RhAcCl_5]$	33.39	33.42
$[Pt_4NH_3][RhNH_3Cl_5]$	34.82	35.17
$[Ni_3En][PtCl_4]$	33.91	34.06

Институт по изучению платины

и Лаборатория аналитической химии
фармфака ГЛМИ

(Поступило в Редакцию 2 февраля 1933 г.).

¹ Ac = ацетонитрил; En = этилендиамин.