

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Н. С. КУРНАКОВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

ВЫПУСК 15

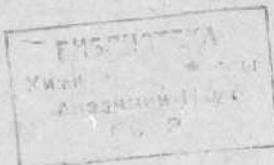
2/20

INSTITUT DE CHIMIE GÉNÉRALE

ANNALES
DU SECTEUR DU PLATINE
ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(Fondées par L. ČUGAJEV en 1918)
Rédigées par N. S. KURNAKOV et O. E. ZVIAGINCEV

LIVRAISON 15



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1938 ЛЕНИНГРАД

Ответственные редакторы Н. С. Курнаков и О. Е. Звягинцев

Редактор издания С. Л. Алмазов

Технический редактор В. И. Яроцкая

Корректор Л. Г. Афапасьевна

Сдано в набор 10/Г 1938 г. Подписано к печати 9/VI 1938 г. Формат 70×108¹/₁₆. Объем 10 п. л.
В 1 п. л. 48 000 печ. зн. Уч.-авт. л. 10,7. Тираж 1000 экз. Уполн. Главлита № Б-42779. РИСО № 425.
АНИ № 681. Зак. 148.

1-я Образцовая типография Огиза РСФСР треста «Полиграфкинга». Москва, Валовая, 28.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Отдел первый

И. И. Черняев и Анна Гельман. Изомерия этиленовых хлоридов платины	5
В. В. Лебединский и Н. А. Балицкая. Новый ряд аммиачных соединений трехвалентного ирида.	43
В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Новые соединения родия с диметилглиоксимом	49
В. В. Лебединский и И. А. Федоров. О соединениях ирида с диметилглиоксимом	27
Д. И. Рябчиков. К вопросу о силе изомерных оснований комплексов двухвалентной платины (3 рис.)	35
И. И. Черняев и В. Н. Широкова. О восстановлении хлороиридата аммония сахарами (3 рис.)	63
И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова. Изменение косинуса краевого угла и времени смачивания при электроамальгамации золота	100
В. Г. Тронев и С. М. Бондин. О действии соляной кислоты на благородные металлы под высоким давлением воздуха (3 рис.)	113
Б. Г. Карпов и Г. С. Савченко. К вопросу о колориметрическом определении платины	125
Н. А. Фигуровский. Колориметрический метод определения небольших количеств платины в азотной кислоте и других продуктах	129

Отдел второй

Р. Х. Аткинсон и А. Р. Рейнер. Металлы платиновой группы. (Сокращ. перевод с англ. С. К. Шабарина) (1 рис.)	137
В. Р. Шеллер. Определение платины в платиновых шлихах. (Реферат Б. Г. Карпова)	153

TABLE DES MATIÈRES

Cmp.

P r e m i è r e s e c t i o n

J. J. Černiaev et A. Gelman. Isométrie de chlorures éthylées du platine	5
V. V. Lébédinsky et N. A. Balitzkaja. Nouvelle série des combinaisons ammoniacales d'éridium trivalent	43
V. V. Lébédinsky et I. A. Fedorov. Sur les combinaisons du rhodium avec le dimethylglyoxime	19
V. V. Lébédinsky et I. A. Fedorov. Sur les combinaisons d'éridium avec le dimethylglyoxime	27
D. I. Riabéikov. Sur la force des bases isomères des complexes du platine bivalent (3 fig.)	35
I. I. Černiaev et V. K. Schirokova. Sur la réduction du chloriridate d'ammonium par les sucres (3 fig.)	63
I. N. Plaxin et M. A. Kozuchova. Variation du cosinus de l'angle extrémal et du temps de l'humectation pendant l'amalgamation de l'or	100
V. G. Tronev et S. M. Bondine. Sur l'action de l'acide chlorhydrique et de l'air sous haute pression sur les métaux précieux	113
B. G. Karpov et G. S. Savcenko. Sur le dosage colorimétrique du platine	125
N. A. Figurovsky. Dosage colorimétrique des petites quantités du platine dans l'acide azotique et les autres produites	129

D e u x i è m e s e c t i o n

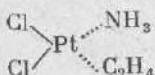
R. H. Atkinson et A. R. Rypér. Métaux du groupe du platine. Traduit de l'anglais par S. K. Schabarine (1 fig.)	137
W. R. Schoeller. Dosage du platine dans les minéraux triés platinifères. Extrait par B. G. Karpov	153

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

И. И. ЧЕРНЯЕВ И АНИА ГЕЛЬМАН

ИЗОМЕРИЯ ЭТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ

Полученный Цейзе (1) в 1831 г. хлорид состава $\text{PtC}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_3\text{Cl}_2$ в последующие годы полностью уподоблялся хлориду Пейроне. Так, Иергенсен (2) пишет, что в координационном отношении этилен совершенно аналогичен аммиаку. Вернер (3) приписывает этому хлориду цис-конфигурацию:



В. Хюккель (4) и Эфраим (5) стоят на той же точке зрения.

Приступая к исследованию этиленовых соединений платины, мы исходили из тех же предпосылок; считая этилен координационным аналогом аммиака, надеялись получить хлорид Цейзе в форме двух пространственных изомеров общепринятыми способами.

Более чем столетняя практика работы с комплексными соединениями двухвалентной платины дала две важнейшие закономерности.

Первую закономерность, известную со времен исследований Пейроне (6), можно формулировать так: при действии аминов на хлороплатинит получаются соли типа $(\text{aCl})_2\text{Pt}$ по уравнению:



которым Вернер приписал цис-строение:

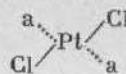


Исключений из этого правила до сих пор не было известно.

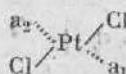
Вторую закономерность, известную под названием правила Иергенсена (7), можно формулировать так: если все четыре места во внутренней сфере двухвалентной платины заняты аминами, то при действии соляной кислоты атомы хлора, замещая амины, становятся в транс-положение друг к другу, и получаются соединения общего вида $\text{a}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, по уравнению:



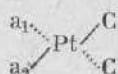
которым Вернер придает транс-конфигурацию



Здесь не играет никакой роли, будут ли амины одинаковые или различные. С таким же успехом можно получить соединения такого состава и строения:



К сожалению, в литературе до сих пор неизвестно достаточно строго доказанных случаев существования цис-соединений типа:

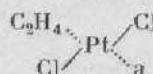


Отсюда естественен интерес к получению смешанных этиленаминхлоридов платины в обеих изомерных формах.

В первой работе (8) мы показали, что при действии на хлороплатинит калия этиленом, а затем аммиаком или пиридином получаются смешанные амины состава $C_2H_4 \cdot aCl_2Pt$, где $a = NH_3$ или C_5H_5N .

Согласно закономерности Пейроне и общепринятому взгляду (Вернер, Хюкель, Эфраим), эти дихлориды должны иметь цис-конфигурацию. От них можно перейти к транс-изомерам.

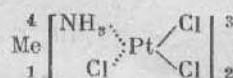
Однако все химическое поведение полученных дихлоридов состава $C_2H_4 \cdot aCl_2Pt$ заставило нас признать за ними транс-конфигурацию:



Образование транс-дихлоридов в условиях обычного образования хлоридов цис-конфигурации мы объяснили больцум транс-влиянием молекулы этилена (8). Получение в качестве первого продукта смешанных этиленовых дихлоридов транс-конфигурации, казалось, закрывало нам путь к получению цис-изомеров, что вытекает из закономерности Иергенсена. Дело этоказалось совершенно безнадежным. Тем не менее, пользуясь правилом транс-влияния, нам удалось добиться положительных результатов.

Мы решили исходить не из хлороплатинита калия, а из соли Коссы, состава $Me(NH_3Cl_3Pt)$.

Внутренняя сфера соли Коссы такова:



Одна нейтральная группа здесь уже имеется. Если в эту соль внедрять этилен, то он, согласно правилу транс-влияния, может встать или на место 1,

или на 3. Хлор [2] прочно фиксирован присутствием транс-амиака. Но тогда в обоих случаях должен получиться смешанный дихлорид только тиес-конфигурации, по уравнению:



Соль Коссы получалась по методу Иергенсена (2). Желтый раствор соли Коссы охлаждался, отфильтровывался от муты и обрабатывался этиленом. Упаривать раствор Коссы нецелесообразно, так как при этом выделяется в большом количестве соль Пейроне.

Из раствора соли Коссы соль 1-го основания Рейзе выделяла блестящий оранжево-желтый осадок состава $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}](\text{NH}_3\text{Pt Cl}_3)_2$. Иногда осадок слегка загрязнен зеленой солью Магнуса, что указывает на присутствие в растворе небольшого количества хлороплатинита, но это нисколько не мешает в дальнейшей работе.

При обработке раствора соли Коссы этиленом под небольшим давлением (из газометра) через сутки выделился прекрасный кристаллический осадок зеленовато-желтого цвета, исключительно чистый. Раствор над осадком значительно посветлел: из ярко-желтого стал бледно-желтым.

Кристаллы, отсосанные на воронку Блюхнера, промыты водой, а затем этиловым спиртом, сушились над хлористым кальцием.

Из 2 г соли Пейроне получено 1.42 г нового вещества. Выход составлял около 70% от теоретического. Получение было повторено 6—7 раз.

Данные анализа:

0.1082 г после прокаливания с содой и добавления AgNO_3	дали 0.1004 г AgCl ; найдено	Cl — 23.00%
0.0993 г после восстановления Zn и добавления AgNO_3 да-	ли 0.0899 г AgCl ; найдено	Cl — 22.43
0.1108 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0692 Pt; найдено Pt — 62.46		
0.0779 г дали 0.0496 г Pt; найдено	Pt — 62.82	
0.1363 г при $p = 750$ мм и $t = 19^\circ$ дали 6 см ³ N_2 ; найдено N — 4.84		
0.1610 г при $p = 761$ мм и $t = 17^\circ$ дали 6.2 см ³ N_2 ; найдено N — 4.44		
Теоретически рассчитано для $\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ClNH}_3\text{Cl}$ ($M = 311.23$):		
	Pt — 62.75%; Cl — 22.79%; N — 4.50.	

Свойства $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClNH}_3\text{ClPt}$

При нагревании с водой полученный хлорид разлагается, давая металлическое зеркало. Разложение начинается после 5—6 мин. кипячения. В соляной кислоте не растворяется. При добавлении ляписа происходит немедленное осаждение на холода AgCl . С тиомочевиной сразу реагирует на холода, энергично выделяя пузырьки газа. В результате получается $\text{Pt}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}_2$.

Растворимость соли в воде и спирте определялась при 25° , при постоянном помешивании в течение 4 час. В каждом случае делалось три определения содержания соли в 2 см³ раствора, затем бралась средняя цифра из трех определений.

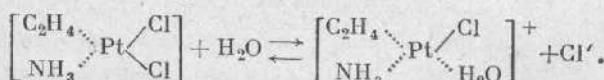
Растворимость $C_2H_4ClNH_3ClPt$ составляет на 100 см³ раствора (при 25°) в воде 0.2335 г, в спирте 0.1280 г.

Электропроводность $C_2H_4ClNH_3ClPt$ при 25°:

$$\mu_{2000} = 100, \mu_{4000} = 144, \mu_{10000} = 197$$

Со временем электропроводность почти не меняется, но резко возрастает с разбавлением.

Причину большой электропроводности этого неэлектролита можно вполне объяснить цис-конфигурацией хлорида. Вследствие большого транс-влияния этилена при большом разбавлении неизбежна почти полная гидратация смешанного дихлорида по уравнению:



Отсюда понятна повышенная электропроводность и осаждаемость ляписом хлора на холоду.

Если сравнить все свойства этиленаминахлорида платины (табл. 1), полученного из соли Коссы, с этиленаминахлоридом платины, полученным из соли Цейзе (8), то почти не остается сомнений, что мы действительно получили дихлорид цис-конфигурации.

Таблица 1

Свойство	Цис-изомер	Транс-изомер
Цвет	Зеленовато-желтый	Лимонно-желтый
Растворимость в воде при 25°	0.2335 г в 100 см ³ раствора	0.4382 г в 100 см ³ раствора
Растворимость в C_2H_5OH при 25°	0.1280 г в 100 см ³ раствора	1.4200 г в 100 см ³ раствора
Электропроводность водного раствора при 25°	$\mu_{2000} = 100$ $\mu_{4000} = 144$ $\mu_{10000} = 197$	$\mu_{5000} = 30$ $\mu_{8000} = 31.7$ $\mu_{10000} = 37.6$
Отношение к $AgNO_3$	Немедленно осаждается $AgCl$ на холоду	Осадка нет, через 5—10 мин. слабая опалесценция
Отношение к HCl	Не растворяется	$(PtEtNH_3Cl_2)_2 + HCl = NH_4(PtEtCl_3)$
Отношение к $SC(NH_2)_2$	Образует $[Pt(SC(NH_2)_2)_4]Cl_2$	Образует $[PtSC(NH_2)_2]Cl_2$
Отношение к нагреванию водного раствора	Разлагается при кипячении через 3—4 мин.	Разлагается при кипячении через 1—2 мин.
Отношение к щелочам	Разлагается медленно на холоду, образуя коллоидный раствор	Разлагается на холоду, образуя коллоидный раствор

Получение изомеров состава $C_2H_4NH_3PtCl_2$ в вышеприведенных условиях заставляет думать, что пространственную изомерию можно осуществить, меняя очередность введения нейтральных молекул во внутреннюю сферу. Так, если сначала вводить этилен, а потом аммиак или пиридин, то получается транс-конфигурация, а если сначала аммиак, а потом этилен, то цис-конфигурация.

Это справедливо, повидимому, только для тех случаев, когда один из нейтральных заместителей является активным заместителем, т. е. обладающим большим транс-влиянием. Классические способы получения геометрических изомеров в этих случаях неприменимы.

Установленный факт показался нам весьма интересным, поэтому мы решили проверить его на других соединениях. И прежде всего проверили его на смешанных этиленпиридиновых хлоридах платины.

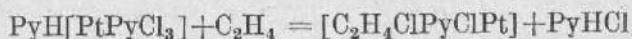
ЭТИЛЕНПИРИДИНОВЫЙ ХЛОРИД ПЛАТИНЫ

Для получения $C_2H_4ClPyClPt$ сначала приготовили пиридиновую соль типа соли Коссы.

Нагреванием 4 г цис-дипиридинового хлорида платины со 180 см³ 1*N* HCl на водяной бане в течение 35—40 час. получили ярко-желтый раствор соли Коссы PyH(PyCl₃Pt). С солью 1-го основания Рейзе он дал характерный для соединений этого типа осадок: оранжево-желтого цвета, блестящий, очень красивый, состава $[(NH_3)_4Pt](PtPyCl_3)_2$.

Дважды удалось получить соль Коссы без всякой примеси хлороплатинита, а другие два раза — с небольшой примесью последнего. Однако это, как и в случае аммонийной соли, делу нисколько не мешает, уменьшая лишь выход этиленовых соединений.

При действии на раствор пиридиновой соли Коссы этиленом при комнатной температуре происходит реакция:



в результате которой через сутки выпал бледно-желтый кристаллический осадок в небольшом количестве. На следующий день осадка было больше, раствор посветлел.

Отфильтрованный осадок промывался водой, затем спиртом, и сущился в экскаторе над хлористым кальцием. В сухом виде он весил 0.6 г. Через двое суток еще выделилось 0.55 г, раствор стал бледно-желтым, почти бесцветным. Из 2.35 г (PyCl)₂Pt получено 1.15 г $C_2H_4ClPyClPt$. Выход около 56%. Получение соли повторялось 5 раз; выход колебался в зависимости от количества примеси хлороплатинита.

Данные анализа:

0.0408 г дали 0.0265 г Pt; Pt = 65.25%

0.0783 г дали 0.0790 г AgCl; Cl = 25%

Теоретически для $(NH_3Cl)_2Pt$: Pt = 65.06%; Cl = 23.65%

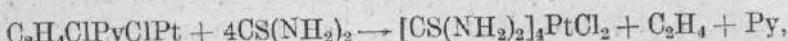
Свойства $C_2H_4ClPyClPt$

1. В соляной кислоте не растворяется.
2. С ляписом немедленно дает осадок AgCl на холоду.
3. При нагревании с водой раствор начинает темнеть, но разложение начинается только через 5—6 мин. после начала кипения. Зеркала не дает.

Получается коллоидный раствор. Для полного разложения вещества приходится прибавлять каплю щелочи.

4. Сухое вещество при нагревании разлагается при температуре около 160° (не плавясь).

5. С тиомочевиной быстро реагирует на холода по уравнению:



давая тетратиомочевинный хлорид платины.

Растворимость PyClC₂H₄ClPt в воде при 25° составляет 0.0956 г. на 100 см³ раствора, в 99% спирте 0.0573 г.

Электропроводность PyClC₂H₄ClPt можно было определить только при разбавлении в 10 000 л. Получены следующие данные:

$\mu_{10 \text{ м.}} = 125$	$\mu_{30 \text{ м.}} = 186$	$\mu_{55 \text{ мин.}} = 222.5$
$\mu_{20 \text{ м.}} = 148$	$\mu_{40 \text{ м.}} = 203$	$\mu_{24 \text{ часа}} = 263$
$\mu_{27 \text{ м.}} = 175$	$\mu_{50 \text{ м.}} = 213$	

Сравнивая свойства этого соединения со свойствами полученного ранее C₂H₄PyCl₂Pt (табл. 2), сразу видим, что оно резко отлично от него; в то

Таблица 2

Свойство	Цис-изомер	Транс-изомер
Цвет	Бледно-желтый	Ярко-желтый
Растворимость в воде при 25°	0.0956 г на 100 см ³ раствора	0.0605 г на 100 см ³ раствора
Растворимость в C ₂ H ₅ OH при 25°	0.0573 г на 100 см ³ раствора	1.6921 г на 100 см ³ раствора
Электропроводность водного раствора при 25°	$10' \mu_{10000} = 125$ $55' \mu_{10000} = 222.5$ $24 \text{ часа} \mu_{10000} = 263$	$30' \mu_{10000} = 16.5$ $34' \mu_{10000} = 18.00$ $44 \text{ часа} \mu_{10000} = 122.5$ Осадка нет
Отношение к AgNO ₃	Немедленно появляется муть и осаждается AgCl	
Отношение к HCl	Не растворяется	$(\text{PtEtPyCl}_2) + \text{HCl} = \text{PyH}(\text{PtEtCl}_3)$
Отношение к SC(NH ₂) ₂	Образует [SC(NH ₂) ₂] ₄ PtCl ₂	Образует [SC(NH ₂) ₂] ₄ PtCl ₂
Отношение к нагреванию водного раствора	Частично разлагается через 5 — 6 мин. при кипячении	Разлагается при кипячении через 2 — 3 мин.
Отношение к щелочам	Медленно разлагается	Разлагается на холода, давая коллоидный раствор

же время оно аналогично соединению, о котором мы писали выше, т. е. C₂H₄CINH₃ClPt, и которому мы приписываем цис-конфигурацию. Это заставляет нас думать, что мы получили опять соединение цисряда.

Выдвинутое нами положение о возможности получения пространственных изомеров в зависимости от очередности внедрения нейтральных молекул получает на примере этиленпиридиновых хлоридов платины свое подтверждение.

Растворение $C_2H_4ClNH_3ClPt$ в аммиаке

Растворение в аммиаке полученного этиленамминхлорида платины, которому мы приписываем цис-конфигурацию, дало весьма интересные результаты. Приводим экспериментальные данные.

0.1 г $C_2H_4ClNH_3ClPt$ растворялась в небольшом количестве аммиака. Стеклянная палочка, которой производилось перемешивание, при растворении покрывалась липким тягучим веществом темносерого цвета, которое с большим трудом и только частично растворялось в аммиаке.

После отфильтрования раствора от мути и указанного вещества (в небольшом количестве) к золотисто-желтому раствору прибавлялась концентрированная HCl; в результате немедленно выпадал осадок апельсинно-желтого цвета.

Опыт повторялся четыре раза. В горячей воде желтое вещество растворялось без разложения и по охлаждении вновь выпадало в осадок. По виду оно очень похоже на соль Пейроне.

0.0842 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0440 г платины;	
найдено	Pt = 52.26%
0.0870 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0454 г платины;	
найдено	Pt = 52.18
0.1180 г после восстановления Zn и добавления $AgNO_3$ дали 0.0878 г $AgCl$; найдено	Cl = 18.44
0.1471 г при $p = 738$ мм и $t = 18^\circ$ дали 5.5 см ³ N_2 ; найдено: N = 4.15	
Теоретически рассчитано для $C_2H_4ClC_5H_5NCiPt$ ($M = 373.14$):	
Pt = 52.31%; Cl = 18.44; N = 3.75	1

При растворении этого вещества в тиомочевине и осаждении HCl получается типичный желтый осадок $(Th)_4PtCl_2$. Затем был сделан еще целый ряд испытаний на соль Пейроне.

- Совершенно отчетлива реакция с H_2SO_4 .
- Реакция с HNO_3 вызывает характерное появление темных пятен, а затем покрнение всей массы и спасающее побеление; тоже чрезвычайно отчетлива.
- Окисление хлором до соли Клеве шло нормально. Полученная соль Клеве с пиридином дала сначала раствор характерного зеленого цвета, который при нагревании выделил желтый осадок соли $(PyCl)_2Cl_2Pt$.
- Вид соли под микроскопом также не вызывает сомнений в том, что мы имеем дело с солью Пейроне.

Следовательно, при растворении цис- $C_2H_4ClNH_3ClPt$ в аммиаке этилен нацело вытесняется аммиаком, в результате чего и образуется хлорид Пейроне.

Любопытно, что при осторожном растворении транс-дихлорида в аммиаке и прибавлении HCl всегда получается исходная соль с примесью диаммина. Как совмещается большое транс-влияние этилена и легкое вытеснение его из соединений аммиаком, объяснить сейчас мы не беремся.

Растворение цис- $C_2H_4ClPtCl$ в пирдине дало золотистый прозрачный раствор. Прибавление к нему соляной кислоты и даже нагревание с ней никакого осадка не дало. С солью первого основания Рейзе выпал прекрасный оранжево-желтый блестящий осадок. По виду осадок напоминает соль $[(NH_3)_4Pt][PyPtCl_3]_2$. В виду малого выхода, тщательного исследования осадка еще не производилось.

Опыт повторен три раза с однозначным результатом.

ВЫВОДЫ

1. На основе закономерности транс-влияния получены смешанные этиленовые дихлориды платины в виде пространственных изомеров:

а) по реакции образуются смешанные хлориды транс-конфигурации:



б) по реакции:



образуются хлориды цис-конфигурации.

2. Образование соли Пейроне при растворении вновь полученного этиленаминахлорида платины в аммиаке подтверждает цис-конфигурацию этого хлорида.

Исследование продолжается.

Работа выполнена в лаборатории неорганической химии Научно-исследовательского химического института Ленинградского университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Zeise. Ann. d. Physik, 21, 497 (1829).
2. S. M. Jørgensen. Ztschr. anorg. Chem. 24, 158 (1900).
3. А. Вернер. Новые взгляды в области неорганической химии. Изд. ОНТИ, 1936, стр. 169.
4. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии. Изд. ОНТИ, 1933, стр. 100.
5. Ф. Эфраим. Неорганическая химия, ч. I. Изд. ОНТИ, 1932, стр. 304.
6. М. Рейзен. Lieb. Ann. 51, I (1844).
7. S. M. Jørgensen. J. f. prakt. Chem. 33, 489 (1886).
8. Анна Гельман. Ученые записки Ленгосуниверситета, т. II, № 11 (1936).

(Поступило в Редакцию 15 февраля 1937)