

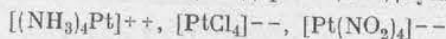
С. А. БОРИСОВ-ПОТОЦКИЙ

## О ТЕТРАМИНДИСУЛЬФИТОПЛАТИНЕ

Сернистая кислота довольно легко восстанавливает четырехвалентную платину до двухвалентной. При окислении же комплексов двухвалентной платины, содержащих сульфит-ион, в первую очередь окисляется этот последний, как то явствует из работы И. И. Черняева и А. М. Рубинштейна (1), окислявших триаминсульфит Стромгольма. Тем самым получение сульфитных комплексов четырехвалентной платины путем окисления двухвалентной платины в присутствии сернистой кислоты наталкивается на некоторые экспериментальные затруднения.

Настоящая работа имела целью выяснить возможность окисления двухвалентной платины в четырехвалентную азотистой кислотой в присутствии сернистой кислоты. В случае осуществимости такого окисления представлялось вероятным, что сульфит-ион внедрится во внутреннюю сферу комплекса и образовавшуюся соль удастся выделить.

В качестве объекта окисления азотистой кислотой был выбран тетраминоплатинихлорид (хлорид 1-го основания Рейзе). Этот выбор основывался на работе А. А. Гринберга и Б. В. Птицына (2), показавших, что в нижеследующем ряду комплексных ионов, содержащих двухвалентную платину:



легче всего окисляется тетрамин-ион.

В первоначальных опытах 1.5 г тетраминоплатинихлорида растворялись в небольшом количестве воды, добавлялся 1 г нитрита калия, и смесь нагревалась почти до кипения. В горячий раствор добавлялись 75—100 мл насыщенного водного раствора сернистого газа. Появлялось скоропреходящее сине-зеленое окрашивание, выделялись газообразные продукты (окислы азота), и сейчас же выпадал белый кристаллический осадок. Под микроскопом он представлялся в виде довольно крупных иголок, повидимому призматического габитуса. Осадок отсасывался на воздухе под стеклянным колпаком. Выход составлял в среднем 0.30 г.

При добавлении к фильтрату раствора хлороплатинита калия выделялся обильный осадок тетраминоплатинихлороплатината (зеленой соли Магнуса), указывавший, что некоторое количество хлорида 1-го основания Рейзе не вступало в реакцию.

Малый выход продукта реакции и наличие в растворе непрореагировавшего хлорида 1-го основания Рейзе, естественно, приводили к выводу, что вышеописанные условия проведения реакции не являются оптимальными. На выход соли прежде всего могли влиять температура, концентрация сернистой кислоты и количество вводимого нитрита. В дальнейших опытах, имевших целью повышение выхода соли, я вариировал эти условия.

Первый вариант. 1.5 г хлорида первого основания Рейзе растворялись при нагревании в небольшом количестве воды, и раствор охлаждался. К нему приливались 75 мл насыщенного водного раствора  $\text{SO}_2$

и сейчас же раствор 1 г нитрита калия в небольшом количестве воды. Синезеленое окрашивание раствора удерживалось более длительное время и исчезало после добавления новой порции раствора  $\text{SO}_2$  (приблизительно 50 мл). Выпадал уже знакомый белый кристаллический осадок. Выход составлял 0.80—0.90 г. Таким образом, понижение температуры опыта повышало выход продукта.

Второй вариант. В раствор хлорида первого основания Рейзе (количество то же, что и в предыдущих опытах), нагреваемый почти до кипения, пропускался быстрый ток  $\text{SO}_2$  и медленно приливался раствор нитрита (1 г  $\text{KNO}_2$  в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Шло бурное выделение окислов азота, синезеленое окрашивание раствора скоро исчезало. Выделялся очень незначительный белый осадок.

Третий вариант. Тот же, что и предыдущий, но реакция проводилась на холоду. Требовалось довольно длительное пропускание  $\text{SO}_2$ , прежде чем исчезала синезеленая окраска. Выделялся значительный осадок. Добавлением новой порции раствора нитрита (1 г в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) и

вторичным пропусканием  $\text{SO}_2$  достигалось увеличение количества осадка. Конечный выход составлял 1.10—1.20 г. Большого выхода добиться пока не удалось.

Полученные образцы соли в течение суток находились на фильтре под стеклянным колпаком, а затем подвергались анализу. В отдельных навесках каждого образца определялись платина и сера.

Для определения платины навеска соли помещалась во взвешенный фарфоровый тигель и в течение

3 часов высушивалась при 110—120°. Сухая соль смачивалась 25%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; избыток серной кислоты удалялся осторожным нагреванием; при этом шло разложение соли, после чего тигель с металлической платиной прокаливался до постоянного веса.

Сера определялась методом Фрезениуса (сплавление с содой и селитрой) и параллельно нижеследующим методом. Навеска соли в стакане обливалась 50 мл воды, туда же добавлялась перекись натрия, и смесь подогревалась на водяной бане. Постепенно соль переходила в раствор, который получался слегка мутным. После слабого подкисления соляной кислотой муть исчезала, и раствор становился желтым. К нему добавлялись формиат натрия и ацетат аммония. Через некоторое время выделялась металлическая

Данные анализов

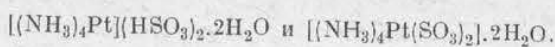
№ образца	Навеска (г)	Потеря при 110°		Вес платины (г)	% платины в воздушно-сухой соли
		(г)	в %		
1	0.0994	0.0069	6.94	0.0426	42.86
2	0.1140	0.0076	6.84	0.0488	42.81
3	0.1440	0.0101	7.00	0.0607	42.30
4	0.1848	0.0142	7.70	0.0786	42.51
5	0.1436	0.0103	7.20	0.0614	42.76

№ образца	Навеска (г)	Вес $\text{BaSO}_4$ (г)	Количество серы (г)	% серы в воздушно-сухой соли
1 <sup>1</sup>	0.1568	0.1530	0.0210	13.40
2 <sup>1</sup>	0.1922	0.1925	0.0264	13.75
3 <sup>1</sup>	0.2677	0.2488	0.0342	12.76
1	0.1862	0.1828	0.0251	13.48
2	0.1676	0.1685	0.0231	13.80
3	0.1920	0.1894	0.0260	13.54

<sup>1</sup> В этих пробах сера определялась по Фрезениусу.

платина. Сутки спустя, платина отфильтровывалась, и из фильтрата хлоридом бария осаждался сульфат-ион.

Аналитические данные удовлетворяют составу по меньшей мере двух солей, а именно:



Так, для второй соли содержание платины должно равняться 42.48%, серы 13.96% и воды 7.85%; первая соль имеет практически тот же состав, так как разницу в 2H аналитически установить трудно.

Первая соль должна быть электролитом, вторая — неэлектролитом. Измерение электропроводности, любезно произведенное М. М. Якшиным в ИОНХ Академии Наук, показало, что и при обычной (комнатной) и при повышенной температуре электропроводность в присутствии испытуемой соли не изменяется, т. е. соль ведет себя подобно неэлектролиту. Это давало основание предполагать для соли последнюю формулу, т. е. считать соль тетраминдисульфитоплатиновой.

Нужно было, однако, доказать, что четыре аммиачные группы действительно сохраняются в комплексе. С этой целью навеска испытуемой соли обливалась в стакане насыщенным водным раствором сернистого газа, и смесь длительно нагревалась на водяной бане. Соль медленно переходила в раствор. По охлаждении к нему приливался раствор хлороплатината калия. Сейчас же выделялся зеленый осадок тетраминоплатинихлороплатината (соли Магнуса). Этот осадок отфильтровывался через тигель с пористым дном, просушивался при 105–110° и по охлаждении взвешивался. Выход соли Магнуса колебался в пределах 72–74% против теории. Соответствие состава зеленого осадка составу соли Магнуса было проверено анализами на платину. Меньший по сравнению с теорией выход соли Магнуса, возможно, зависел от того, что в процессе восстановления четырехвалентной платины в двухвалентную имело место частичное замещение аммиаков в комплексе  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{++}$  сульфит- или бисульфит-ионами. Образование соли Магнуса подтверждало, что четыре аммиачных группы в комплексе сохраняются.

Далее представлялось вероятным, что тетраминдисульфит при взаимодействии с соляной кислотой может образовать хлорид Гро. С этой целью было проделано довольно большое число опытов. Испытуемая соль обливалась концентрированной соляной кислотой, и смесь несколько часов нагревалась на водяной бане. Соль при этом желтела, и часть ее переходила в раствор, окрашивая последний в желтый цвет.

Анализы желтого осадка, высушенного при 110°, дали очень непостоянные цифры: содержание платины колебалось в пределах 47.30–49.68%, содержание хлора 30.62–35.28%. В двух случаях я получил Pt—47.83% и 48.25% и Cl—34.90% и 35.14%, т. е. цифры, близко подходящие для хлорида Гро (по теории: Pt—48.18% и Cl—35.00%). В одном случае получился совершенно неожиданный результат: осадок был коричневатого цвета и содержал Pt—46.99% и Cl—37.20%.

Желтый солянокислый фильтрат после отделения соли Гро в одном из опытов был упарен до небольшого объема и простоял 2 месяца. Из него выделились хорошо образованные кубической формы желтые кристаллы соли Жерара  $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$ . Следовательно, в результате длительного воздействия соляной кислоты на тетраминдисульфит произошло замещение хлором в комплексе не только сульфит-ионов, но и половины аммиака.

На основании вышеизложенного я прихожу к выводу, что полученная соль идентична с солью, описанной в 1868 году Клеве (3) и 50 лет спустя исследованной Стромгольмом (4). Клеве получал эту соль, действуя сернистой кислотой на нитрат Гро. Он считал ее бисульфитом 1-го основания Рейзе с формулой  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оговариваясь, однако, что соль может

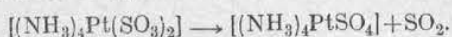


быть и тетраминдисульфитом четырехвалентной платины, так как разницу 2Н анализом выявить нельзя.

Стромгольм, получая соль по методу Клеве, исследовал поведение ее в окислительно-восстановительных реакциях и пришел к выводу, что она является тетраминдисульфитом платины (платинитетраминдисульфитом). Анализируя соль, Стромгольм получил для платины такие значения (в %): 42.13; 42.35; 42.73. Серы он нашел 13.69%. Мои аналитические данные довольно хорошо согласуются с данными Стромгольма.

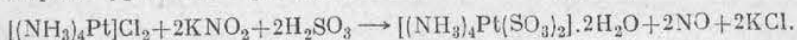
В конце своей статьи Стромгольм указывает, что тетраминдисульфит при нагревании до 110—115° теряет не только кристаллизационную воду, но и SO<sub>2</sub>: одна проба при 100° потеряла у него 17.4%, другая при 115°—12.2%. Это было замечено и мною при анализе соли: потеря в весе оказывалась тем большей, чем продолжительнее соль находилась в сушильном шкафу.

В целях проверки данных Стромгольма навеска соли в 0.2175 г просушивалась при 120°. Через 50 часов соль весила 0.1807 г, т. е. потеря составляла 16.9%. После этого соль 20 часов нагревалась при 150°. Вес ее оказался равным 0.1753 г, т. е. суммарная потеря составила 19.25%. Соль взбалтывалась с водой и фильтровалась, фильтрат с хлороплатинитом калия давал зеленую соль Магнуса, а с хлоридом бария — осадок сульфата. Значит, тетраминдисульфит при нагревании переходит в сульфат 1-го основания Рейзе, т. е. четырехвалентная платина комплекса восстанавливается за счет сульфит-иона согласно уравнению:



Полученный фактический материал позволяет принять, повидимому, однозначное решение вопроса о конфигурации комплекса тетраминдисульфита. При окислительном воздействии азотистой кислоты четырехаммиачная плоскостная группировка, характерная для 1-го основания Рейзе, сохраняется, а два сульфит-иона занимают по одному координационному месту на концах вновь возникающей оси (в транс-положении).

Суммарное уравнение реакции получается следующее:



#### ВЫВОДЫ

1. При окислении тетраминплатинихлорида (хлорида 1-го основания Рейзе) азотистой кислотой в присутствии сернистой кислоты получена тетраминдисульфитоплатина.
2. Доказана транс-конфигурация комплекса этой соли.
3. Каждый сульфит-ион занимает в комплексе полученной соли одно координационное место.
4. Подтверждается наблюдение Стромгольма о превращении тетраминдисульфита при нагревании в сульфат 1-го основания Рейзе.

Работа выполнена в лаборатории аналитической химии Московского нефтяного института им. И. М. Губкина, под руководством проф. И. И. Черняева, которому выражаю здесь искреннюю благодарность. Весьма признателен также М. М. Якину за его труд по измерению электропроводности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И. И. и Рубинштейн А. М. Изв. Инст. по изучен. платины и др. благородн. металлов, вып. 12, 115 (1935).
2. Гринберг А. А. и Птицын Б. В. Там же, вып. 11, 77 (1933).
3. Cleve. Acta Soc. Sci. Upsaliensis, III, 6 (1868).
4. Stromholm D., Z. anorg. u. allg. Ch., 103, Н. 3, 184 (1919).

Поступило в редакцию  
28 апреля 1938 г.