

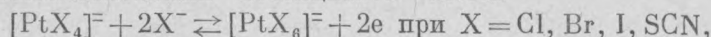
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ГРИНБЕРГ, В. Н. ЛАВРЕНТЬЕВ и Б. В. ПТИЦЫН

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КОМПЛЕКСНЫХ АММИАКАТОВ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 26 VIII 1939)

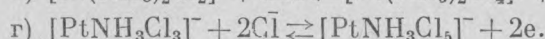
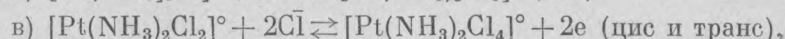
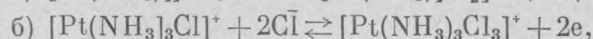
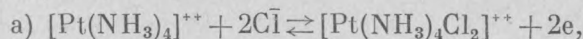
В ранее выполненных работах были произведены измерения окислительно-восстановительных потенциалов систем



а также $[\text{PdX}_4]^- + 2\text{X}^- \rightleftharpoons [\text{PdX}_6]^- + 2e$ при $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ и, наконец, системы $[\text{IrCl}_6]^- \rightleftharpoons [\text{IrCl}_4]^- + 2e$.

Результаты измерений показали как для случая платины, так и для случая палладия, что потенциалы систем $[\text{PtX}_4]^- + 2\text{X}^- \rightleftharpoons [\text{PtX}_6]^- + 2e$ и $[\text{PdX}_4]^- + 2\text{X}^- \rightleftharpoons [\text{PdX}_6]^- + 2e$ в сильнейшей степени зависят от природы координированных анионов. При этом величина потенциала определяется величиной сродства галогена к электроду.

В настоящей работе мы измерили окислительно-восстановительные потенциалы следующих систем:

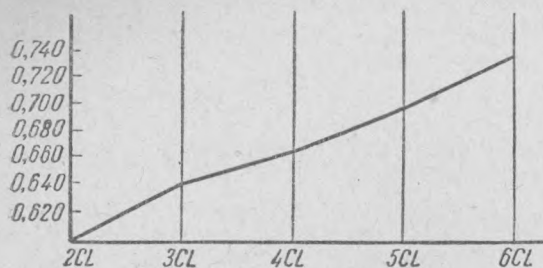


В совокупности с ранее полученными данными для системы $[\text{PtCl}_4]^- + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PtCl}_6]^- + 2e$ мы имеем возможность дать кривую $ox-red$ -потенциалов для известного ряда Вернера—Миолати. Соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ не могут быть представлены на этой кривой, так как для соответствующих систем не могут быть построены обратимые электрохимические цепи.

Потенциалы систем (б), (в) и (г) измерялись так: составлялась цепь типа $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{насыщ. KCl} | \text{насыщ. KCl} | \text{насыщ. KNO}_3 | \text{R} - \text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{IV}}, \text{NH}_4\text{Cl} | \text{Pt}^+$. Кроме платинового электрода мы пользовались также электродом из иридированного стекла и золотым электродом.

Потенциал системы (а) измерялся несколько иначе вследствие крайне малой растворимости $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. В данном случае навеска $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ растворялась в NH_4Cl , и затем добавлялось количество титрованного раствора KBrO_3 , необходимое для окисления половины навески. Затем раствор выдерживался в термостате до постоянного значения потенциала. Цифра для этой системы определена несколько менее точно, чем для остальных. Возможно, что она ниже истинной на величину порядка 10 милливольт. Этот же метод («метод полускачка»)

применялся также и к другим системам, причем результаты, полученные этим методом, большей частью вполне совпадали с данными измерения



цепей, составленных с применением навесок как двух-, так и четырехвалентного компонента. Максимальное расхождение величин потенциалов, полученных обоими методами для одной и той же системы, не превышало 9 милливольт. Все вещества были специально синтезированы, и состав их проверен многократными анализами. Ме-

тодика измерения не отличалась от описанной в предыдущей статье. Результаты измерений сопоставлены в прилагаемой таблице (все потенциалы измерены при 25°C в $NHCl$).

Система	Метод	E_n набл.	E_n средн.
$[Pt(NH_3)_4]^{++} - [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{++}$	«Полускачок»	0.597; 0.602; 0.600	0.600
$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ - [Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$	«Полускачок» Цепь	0.641 0.642; 0.642	0.642
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0 - [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$ цис	«Полускачок» Цепь	0.657; 0.657; 0.652 0.657; 0.657 0.667; 0.663; 0.666 0.664; 0.666	0.656 0.665
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0 - [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$ транс	«Полускачок» Цепь	0.663; 0.664; 0.664 0.666; 0.661; 0.661	0.664 0.663
$[PtNH_3Cl_3]^- - [PtNH_3Cl_5]^-$	»	0.693; 0.696; 0.697	0.695
$[PtCl_4]^- - [PtCl_6]^-$	»	0.735; 0.735; 0.730 0.734	0.734*

Приведенные данные показывают с полной очевидностью, что потенциалы систем, составленных из комплексных аммиакатов платины, закономерно падают с уменьшением числа находящихся во внутренней сфере анионов. Величина потенциалов геометрически изомерных систем практически не отличается друг от друга. Имеющиеся в нашем распоряжении предварительные данные позволяют предполагать, что эти соотношения имеют место не только для хлоропроизводных, но также для производных брома и иода. При этом для сходственно построенных систем хлоро-системы всегда должны быть более сильными окислителями, чем бромосистемы, а эти последние, — чем иодо-системы.

Поступило
9 XI 1939

* Измерения велись с электродом из иридированного стекла. Платиновый электрод для данной системы не является вполне индифферентным, очень часто наблюдается постепенное падение потенциала за счет растворения платины,

в системах, составленных из аммиакатов, это не наблюдалось, очевидно, вследствие более низкого потенциала. В этих системах показания платинового и иридированного электродов полностью совпадают. Явление растворения платины, наблюдающееся в случае, если система $[PtCl_4]^- - [PtCl_6]^-$ измеряется в N растворе HCl , не имеет места в N растворе $NaCl$.