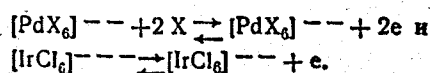


ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ
СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Сообщение III

Окислительно-восстановительные потенциалы систем



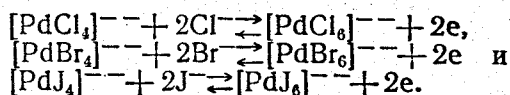
А. А. Гринберг и А. Ш. Шамсиев

Ленинград, Кафедра общей химии 1 Медицинского института им. акад. Павлова,
и Казань, Кафедра неорганической химии КХТИ

Настоящее исследование представляет собой дальнейшее развитие работ одного из нас совместно с Б. В. Птицыным и В. Н. Лаврентьевым^[1].

Весьма интересные результаты, полученные при изучении потенциалов платиновых систем, побудили нас вовлечь в круг исследования также соединения палладия и иридия.

Окислительно-восстановительные потенциалы соединений палладия, сколько нам известно, ни разу не были еще объектом изучения. Желая восполнить этот пробел, мы синтезировали ряд галогенопалладатов и галогенопалладитов и измерили соответствующие потенциалы в условиях, практически не отличавшихся от уже описанных в предыдущей работе. В частности, мы изучили следующие палладиевые системы:



Наряду с этим мы также подвергли подробному изучению системе хлороиридат-хлороиридит, *Ox-Red*-потенциал которой уже служил объектом исследования нескольких нижеупомянутых авторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Палладиевые системы

1. K_2PdCl_4 был изготовлен из металлического палладия путем растворения в царской водке, пропаривания с HCl до удаления окислов азота и осаждения хлористым калием. Состав препарата был проверен анализом на палладий (осаждение в виде диоксимины).

0.1414 г K_2PdCl_4 : 0.1447 г диоксимины.

Найдено % : Pd 32.41.

Вычислено % : Pd 32.66.

Измерение электропроводности этого препарата дало цифры, очень близкие к уже опубликованным в работе А. А. Гринберга, В. М. Шульмана и С. И. Хорунженкова^[2].

Этот препарат служил исходным материалом для изготовления всех остальных производных палладия.

2. K_2PdCl_6 готовился путем пропускания газообразного хлора в насыщенный раствор K_2PdCl_4 . K_2PdCl_6 представляет собой красные кристаллы, относящиеся к кубической системе. Соль была высушена при 105° .

Найдено %: Pd 27.00%; Cl 53.11%
 K_2PdCl_6 . Вычислено %: Pd 26.63; Cl 53.50.

Несколько пониженная цифра содержания хлора объясняется легкостью его частичной потери при сушении.

3. K_2PdBr_4 готовился путем постепенного всыпания хлоропалладата в нагретый на водяной бане насыщенный раствор KBr . Процесс гладко протекает при непрерывном взбалтывании.

Для получения лучшего выхода следует брать на 1 молекулу K_2PdCl_4 16 молекул KBr , т. е. в 4 раза больше теории. После окончания растворения K_2PdCl_4 раствор продолжают нагревать на водяной бане до появления первых кристаллов K_2PdBr_4 . Затем этот сильно сконцентрированный раствор охлаждают, отсасывают выпавшие оранжевые кристаллы и промывают их водой, подкисленной HBr . Соль очищалась перекристаллизацией из воды, подкисленной HBr , сушилась до постоянного веса при 80° и подвергалась анализу на Pd (осаждение диоксимины).

K_2PdBr_4 . Вычислено %: Pd 21.15.
 Найдено %: Pd 21.25.

Молекулярная электропроводность этого препарата близко соответствовала ранее опубликованным данным.

4. K_2PdBr_6 выпадает в виде черного осадка при осторожном прибавлении брома на холоду к насыщенному раствору K_2PdBr_4 .

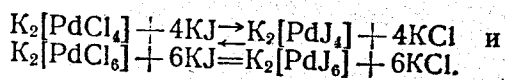
Соль отсасывалась и подвергалась осторожному сушению сначала в эксикаторе, а затем в сушильном шкафу при $75-80^\circ$ до постоянного веса. K_2PdBr_6 кристаллизуется в правильной системе. В присутствии воды очень нестоек и легко распадается на K_2PdBr_4 и Br_2 . Присутствие свободного брома можно установить даже по запаху.

Тем не менее, кристаллы K_2PdBr_6 не содержат сколько-нибудь заметных количеств свободного брома. Это было показано взбалтыванием сухих кристаллов K_2PdBr_6 с бензолом. Достаточно, однако, прибавить к системе K_2PdBr_6 — бензол несколько капель воды, чтобы сразу отметить появление в бензольном слое брома.

Анализ препарата, высушенного до постоянного веса при $75-80^\circ$, дал следующие результаты:

K_2PdBr_6 . Вычислено %: Pd 16.06.
 Найдено %: Pd 16.41.

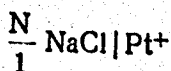
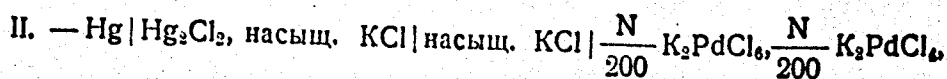
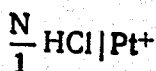
5 и 6. K_2PdJ_4 и K_2PdJ_6 не выделялись нами в твердом состоянии вследствие их нестойкости. В растворе эти соли готовились согласно реакциям:



Точные навески хлоропалладата или соответственно хлоропалладата растворялись в избытке нормального раствора KJ . Получающиеся таким образом растворы при стоянии постепенно разлагаются с выделением иода и PdJ_2 (раствор K_2PdJ_6) или PdJ_2 (раствор K_2PdJ_4).

Для измерения нормальных потенциалов составлялись следующие цепи:

А. Хлористые производные



Кроме того, измерялась э. д. с. цепей, в которых отношение

$$\frac{Ox}{Red} = 10 \text{ и } 0.1. \text{ В отдельных опытах концентрации } K_2PdCl_6 \text{ и } K_2PdCl_4$$

брались также 0.01 N.

Результаты измерений сопоставлены в нижеприводимых таблицах, содержащих детальные указания на условия опыта.

Из табл. 1 видно, что золотой и палладиевый электроды не являются индифферентными для данной системы.

ТАБЛИЦА 1

Сводка результатов измерений *Ox-Red*-потенциала системы $[PdCl_6]^{--} + 2e \rightleftharpoons [PdCl_4]^{--} + 2Cl^-$ в 1 н. растворе NaCl.

В опыте 7 $[Ox] = [Red] = \frac{1}{200}$; в остальных опытах $[Ox] = [Red] = \frac{1}{400}$:
ключ — насыщ. р-р KCl; $t = 25^\circ$

№ опытов	Электрод	Время от начала р-ния до установления потенциала в мин.	<i>E</i> кал.	<i>E_h</i>
1	Pt (жесть)	25	1.052	1.299
2	" "	4	1.053	1.300
3	" "	25	1.052	1.299
4	" "	10	1.053	1.300
5	" "	5	1.058	1.305
6	" "	9	1.053	1.300
7	" "	22	1.056	1.303
8	" "	12	1.055	1.302
9	" (стекло)	10	1.058	1.303
10	Ir (стекло)	14	1.047	1.294
11	Pd (спираль)	48	0.487	0.734
12	Au (листочек)	1160	0.753	1.000

Примечание. В среднем из 10 опытов *E* кал. = 1.054 вольта. *E_h* = 1.301 вольта.

В изученной системе потенциал сначала растет, достигает максимума, а затем начинает падать, очевидно, за счет разложения хлоропалладата (раствор сильно пахнет хлором). Картина постепенного изменения потенциала во времени представлена в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

$[Ox] = [Red] = \frac{1}{400}$; навеска $K_2PdCl_6 = 0.0249$ г; навеска $K_2PdCl_4 = 0.0204$ г.
 Навески растворены в 25 мл 1 н. NaCl. Электрод — Pt — жель. Ключ — насыщ. р-р KCl. $t = 25^\circ$

Время от начала растворения в мин.	E кал.
5	1.049
15	1.050
25	1.052
35	1.052
47	1.050
54	1.049
64	1.046
70	1.045

$E_{\text{кал.}} = 1.052$ V; $E_h = 1.299$ V.

В табл. 3 сопоставлены результаты измерения потенциала той же системы при $\frac{[Ox]}{[Red]} = 10$. Электрод — Pt — жель; $t = 25^\circ$.

Измеренное значение далее сопоставляется с вычисленным по уравнению Нернста.

ТАБЛИЦА 3

№ опы- тов	Время от начала р-ния до установл. потенциала в мин.	E кал.
1	15	1.062
2	13	1.062
3	7	1.064
4	10	1.063
5	4	1.063

Отсюда $E_{\text{кал. (ср.)}} = 1.063$ V, что соответствует $E_h = 1.310$ V (найд.).
 $E = E_0 + 0,031g \frac{[Ox]}{[Red]} = 1.331$ V (выч.).

Найденный потенциал в данном случае несколько ниже вычисляемого по уравнению Нернста.

ТАБЛИЦА 4

№ опы- тов	Время от начала р-ния до установл. потенциала в мин.	E кал.
1	8	1.018
2	2	1.017
3	2	1.019

Следовательно $E_{\text{кал. (ср.)}} = 1.018$ V, что соответствует $E_h = 1.266$ V.

В табл. 4 сведены соответствующие данные для той же системы при $\frac{[Ox]}{[Red]} = \frac{1}{10}$. Условия измерения те же.

Вычисленное по уравнению Нернста для данного случая значение E составляет 1.271v, что близко совпадает с найденным значением.

То обстоятельство, что при $\frac{[Ox]}{[Red]} = \frac{1}{10}$ наблюдается лучшее согласие между найденным и вычисленным значением E , скорее всего должно быть объяснимо уменьшением содержания в растворе хлоропалладата, легко распадающегося с выделением газообразного хлора.

В табл. 5 сопоставлены данные по измерению потенциала данной системы в 1 н. растворе HCl (не NaCl).

ТАБЛИЦА 5

$\frac{[Ox]}{[Red]} = 1$; 1 н. р-р HCl; электрод — Pt — жель;
 $t = 25^\circ$; ключ — насыщ. р-р KCl

№ опы- тов	Время установле- ния потенциала в мин.	E кал.	E_h
1	6	1.038	1.285
2	11	1.042	1.289
3	25	1.037	1.284

Имеем E кал. (ср.) = 1.039 V;
 E_h (ср.) = 1.286 V.

Мы видим, что в растворе HCl $Ox-Red$ — потенциал несколько ниже, чем в растворе NaCl.

Это явление совершенно аналогично тому, что ранее наблюдалось на соответствующей платиновой системе. Скорее всего — это эффект, связанный с неодинаковой активностью NaCl и HCl. (К приведенным данным интересно добавить тот факт, что если приготовить раствор

$K_2PdCl_6 \left(\frac{M}{400} \right)$ в 1н. NaCl, то потенциал этого раствора (без добавления K_2PdCl_4) почти совпадает с потенциалом системы хлоропалладат-хлоропалладит. Так, на опыте найдено $E_h = 1.299$ V).

Б. Бромистые производные

Измерялась э. д. с. следующей цепи:

— Hg | Hg₂Cl₂, насыщ. KCl | насыщ. KCl | KNO₃ | K₂PdBr₆, K₂PdBr₄,
 1 н. KBr | Pt+

Сводка данных приводится в табл. 6.

Потенциал данной системы измерялся также и с другими электродами (платинированным стеклом, придирированным стеклом, Au и Pd). Pt — стекло и Jg — стекло дали те же результаты, что и Pt — жель. Что же касается Au и Pd, то они не являются индифферент-

ТАБЛИЦА 6

№ опыта	Время до установления потенциала в мин.	E кал.	E_h	Примечание
1	34	0.747	0.994	
2	38	0.744	0.991	
3	27	0.744	0.991	
4	15	0.753	0.999	
5	60	0.746	0.993	В 1 н. р-ре NaBr
В ср.		0.747	0.994V	

ными электродами и для данной системы. Так, потенциал по отношению к каломельному электроду составляет приблизительно 0.650V (по золотому электроду) и около 0,350V (по палладиевому электроду).

В случае бромистой системы изменение потенциала во времени напоминает то, что мы уже видели на хлористой системе: потенциал сначала растет, доходит до максимального значения, а затем начинает падать. При этом раствор явственно пахнет бромом.

Приводим табл. 7, иллюстрирующую изменение потенциала во время опыта.

ТАБЛИЦА 7

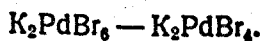
Навеска K_2PdBr_6 — 0.0415 г. Навеска K_2PdBr_4 — 0.0316 г. Навески растворены в 25 мл нормального раствора KBr . $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{400}$. Электрод — Pt — жезь; ключ — KNO_3 , $t = 25^\circ$

Время от начала растворения в мин.	E кал. (в вольтах)	E_h (в вольтах)
2	0.718	0.955
4	0.732	0.979
8	0.741	0.988
10	0.742	0.989
18	0.742	0.989
22	0.743	0.990
28	0.743	0.990
38	0.744	0.991
53	0.743	0.990
63	0.743	0.990
133	0.742	0.989
168	0.741	0.988

Нам представлялось интересным измерить потенциал системы, полученной путем растворения навесок хлоропалладата и хлоропалладита в нормальном растворе KBr .

Благодаря большей тенденции брома к вступлению в координационную сферу палладия, здесь очень быстро происходит практически полное превращение K_2PdCl_6 и K_2PdCl_4 в K_2PdBr_6 и K_2PdBr_4 . Все же, очевидно, за счет присутствия в системе следов свободного хлора, а возможно, и интергаллоидных соединений, потенциал этой

системы оказывается слегка повышенным по сравнению с нормальным потенциалом системы



Если же взять, наоборот, навески бромопалладата и бромопалладата и растворить в 1 н. растворе NaCl, то, благодаря меньшей склонности ионов хлора к комплексообразованию, вытеснение брома имеет место в значительно более слабой степени. Для полноты приводим результаты измерений в обеих только что названных системах.

ТАБЛИЦА 8

0.0249 г K_2PdCl_6 и 0.0204 г K_2PdCl_4 растворены в 25 мл 1 н. р-ра KBr.
Электрод — Pt — жезь; $t = 25^\circ$

Время от начала растворения в мин.	$E_{\text{кал.}}$	E_h
2	0.751	0.988
6	0.752	0.999
12	0.754	1.001
20	0.755	1.002
25	0.754	1.001
764	0.742	0.989
792	0.742	0.989

$$E_{\text{кал.}} = 0.755 \text{ V}; E_h = 1.002 \text{ V}.$$

ТАБЛИЦА 9

0.0415 г K_2PdBr_6 и 0.0316 г K_2PdBr_4 растворены в 1 н. р-ре NaCl.

$$[Ox] = [Red] = \frac{1}{400}$$

Электрод — Pt — жезь; $t = 25^\circ$

Время от начала рас- творения в мин.	$E_{\text{кал.}}$	E_h
2	0.879	1.126
4	0.880	1.127
6	0.880	1.127
10	0.879	1.126
25	0.878	1.125
30	0.877	1.124

$$E_{\text{кал.}} = 0.680 \text{ V}; E_h = 1.127 \text{ V}.$$

Если бы бром был практически нацело вытеснен хлором, то потенциал должен был бы, примерно, равняться 1.30 V.

Иодистые производные

Как уже было указано выше, K_2PdI_6 и K_2PdI_4 не выделялись нами в твердом состоянии.

Соответствующие системы готовились путем растворения навесок K_2PdCl_6 и K_2PdCl_4 (а также K_2PdBr_6 и K_2PdBr_4) в 1 н. растворе KI.

Результаты измерений систем приводятся в табл. 10 и 11.

ТАБЛИЦА 10

0.0249 г K_2PdCl_6 и 0.0204 г K_2PdCl_4 растворены в 25 мл 1 н. р-ра KI. $[Ox] = [Red] = \frac{1}{400}$. Электрод — Pt жесть; $t = 25^\circ$.

Время от начала растворения в мин.	E кал	E_h
5	0.233	0.430
6	0.233	0.480
10	0.234	0.441
15	0.234	0.481
3 ч. 0 м.	0.234	0.481

$E_{\text{кал}} = 0.234 \text{ V}$; $E_h = 0.481 \text{ V}$.

ТАБЛИЦА 11

0.0415 г K_2PdBr_6 и 0.0316 г K_2PdBr_4 растворены в 25 мл 1 н. р-ра KI. $[Ox] = [Red] = \frac{1}{400}$. Электрод — Pt — жесть; $t = 25^\circ$.

Время от начала растворения в мин.	E кал.	E_h
5	0.231	0.478
10	0.233	0.480
15	0.233	0.481
54	0.234	0.482
60	0.235	0.482
135	0.235	0.482
141	0.235	0.482
240	0.235	0.482

$E_{\text{кал.}} = 0.235 \text{ V}$; $E_h = 0.482 \text{ V}$.

В среднем для системы $[PdJ_6]^{--} + 2e \rightleftharpoons [PdJ_4]^{--} + 2J^-$ можно принять значение $E_0 = 0.482 \text{ V}$.

Сводка основных данных по палладиевым системам дана в табл. 12

ТАБЛИЦА 12

Система	Электролит	E_h в вольтах	Примечания
$[PdCl_6]^{--} + 2e \rightleftharpoons [PdCl_4]^{--} + 2Cl^-$	1н. NaCl	1.301 1.286	Оранжев. р-р пахнет хлором
$[PdCl_6]^{--} + 2e \rightleftharpoons [PdCl_4]^{--} + 2Cl^-$	1н. HCl	0.994	Цвет и запах бромной воды
$[PdBr_6]^{--} + 2e \rightleftharpoons [PdBr_4]^{--} + 2Br^-$	1н. KBr	0.482	Темнокоричн. р-р; пахнет иодом; постепенно выделяются черные блестящие кристаллы
$[PdI_6]^{--} + 2e \rightleftharpoons [PdI_4]^{--} + 2I^-$	1н. KI		

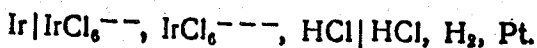
Система $[IrCl_6]^{--} + e \rightleftharpoons [IrCl_5]^{--}$.

Эту систему изучали японский химик Огава [3], китайский химик Ву [4], а также английские ученые Терри и Бекер [5]. Кроме того, в литературе имеются некоторые предварительные данные по этой системе, полученные одним из нас совместно с Б. В. Птицыным [6] и М. П. Козяром [7].

Огава пытался измерить потенциал системы $Na_2IrCl_6 - Na_3IrCl_6$ в водном растворе. Эта попытка не привела к цели вследствие неустойчивости э. д. с. в данной системе. Огава объясняет эту неустой-

чивость гидролизом, прогрессирующим при отсутствии в системе свободной соляной кислоты.

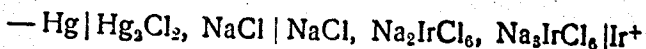
Ву, учитывая опыт Огава, производил измерения в солянокислом растворе. Он измерял э. д. с. системы:



При 25° э. д. с. этой цепи составляет, по Ву, 1.0264 В. При пересчете на моляльный водородный электрод получается 1.021 В.

При 20° потенциал несколько больше, чем при 25° ($E_{20^\circ} = 1.0313 \text{ В}$).

Кроме того, в литературе имеются указания на работу Терри и Бекера. Эти авторы измеряли э. д. с. системы:



и нашли, что при 25° значение нормального потенциала этой системы, отнесенного к водородному электроду (с иридиевым электродом), колебалось в пределах 0.983—0.976 В. С другими электродами они получили немного меньшую цифру (0.964—0.975 В).

Так же, как и Ву, Терри и Бекер указывают на падение величины нормального потенциала с повышением температуры. Из темпера-

турного коэффициента $\frac{dE}{dT}$ они вычислили теплоту реакции $[\text{IrCl}_6] \rightarrow$

$\rightarrow [\text{IrCl}_6]^- + e$ и нашли ее равной 5.600 кал.

Мы изучили $OX-Red$ — потенциалы системы $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ — $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ как в водном растворе, так и в 1 н. растворе NaCl. Кроме того, были произведены измерения потенциала в растворах NaCl различной концентрации (0.01 н. и 0.5 н.).

Препараты $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ были подвергнуты тщательной очистке, и состав их был установлен анализами.

Так, весовое определение иридия в $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ дало цифру 43.59% Ir. Объемное определение (титрованием солью Мора) — цифру 43.58% Ir. Теоретическое содержание иридия в $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ составляет 43.71% Ir.

$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ был приготовлен из $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ путем восстановления теоретическим количеством оксалата аммония. Состав препарата, высушенного до постоянного веса при 110°, устанавливался посредством потенциометрического титрования KMnO_4 .

$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$. Вычислено % Ir 41.96

Найдено % Ir 41.89

Измерения производились с электродом из платиновой жести, а также с платинированным стеклом, иридированным стеклом, золотым листочком и палладиевой спиралью.

Результаты измерений в разных условиях сопоставлены в прилагаемых таблицах.

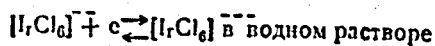
а) Измерения системы $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 - (\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ в водном растворе

В соответствии с данными Огава, потенциалы данной системы в водном растворе устанавливаются крайне медленно и весьма неустойчивы. Наблюдаются, например, такие явления: потенциал, медленно возрастая, достигает некоторого определенного значения,

которое сохраняется в течение нескольких часов. Однако затем потенциал вновь начинает расти, так что не получается полной уверенности в том, что достигнутое в конце концов значение потенциала действительно является равновесным.

ТАБЛИЦА 13

Сводка результатов измерения потенциалов системы



$$[Ox] = [Red] = \frac{1}{100}, t = 25^\circ$$

№ опыта	Электрод	Время от нач. р-ния до установл. потенциала час. — мин.	E кал.	E _h	
1	Pt — жезь	4 — 20	0.709	0.956	
2	—	8 — 33	0.710	0.957	
3	Платиниров. стек-ло	48 — —	0.706	0.953	
4	Pt — жезь	2 — —	0.700	0.948	В средн. E _h = 0.954
5	—	1 — 25	0.701	0.955	
6	—	48 — —	0.710	0.957	
7	—	48 — —	0.706	0.953	

Ход постепенного изменения потенциала во времени представлен в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14

0.1105 г (NH₄)₂IrCl₆ и 0.1150 г (NH₄)₂IrCl₆ растворены в 25 мл воды. [Ox] = [Red] = $\frac{1}{100}$; Электрод Pt — жезь; t = 25°

Время от начала растворения час. — мин.	E кал.	Время от начала растворения час. — мин.	E кал.
20	0.637	48 — 30	0.709
30	0.665	49 — —	0.709
1 — 30	0.669	49 — 30	0.710
2 — 30	0.671	50 — 30	0.710
3 — 30	0.674	51 — —	0.710
4 — 30	0.677	51 — 30	0.710
5 — —	0.678	52 — —	0.710
6 — —	0.680	53 — —	0.710
23 — 30	0.693	55 — —	0.710
25 — —	0.695	56 — —	0.710
26 — 30	0.696	57 — —	0.711
27 — 30	0.697	58 — —	0.711
28 — 30	0.699	60 — —	0.713
29 — 30	0.700	76 — 30	0.719
30 — 30	0.701		
31 — 30	0.702		

В данном опыте мы приняли за нормальный потенциал значение 0.710 V, остававшееся постоянным в течение около 5 час. По отношению к водородному электроду это дает цифру E_h = 0.957 V. Все же из табл. 14 видно, что спустя 5 час. вновь имеет место слабый постепенный рост потенциала.

Для того, чтобы хотя бы в некоторой мере выяснить явления, происходящие в этой системе, мы поставили, с одной стороны, опыты по измерению молекулярной электропроводности водных растворов как $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, так и $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$, а, с другой стороны, опыты по изучению окисляемости иридата в водном растворе кислородом воздуха.

Результаты измерения электропроводности показали, что $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в водном растворе весьма стоек.

Величина электропроводности, характерная для тройного электролита, в течение 3 час. оставалась практически неизменной.

Данные приведены в табл. 15.

ТАБЛИЦА 15

Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$,
 $V = 1000$ л; $t = 25^\circ$

Время от начала растворения в мин.	$\mu \cdot 1000$
10	259 mho
60	259 "
180	259 "

Эти данные ясно указывают на то, что причина столь медленной установки потенциала не связана с изменениями, претерпеваемыми хлороиридатом.

Что касается хлороиридата аммония, то данные измерения его электропроводности сопоставлены в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16

Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$, высушенного до постоянного веса при 110° . Цвет препарата — буроватый. $V = 1000$ л; $t = 25^\circ$

Время от начала растворения в час. — мин.	$\mu \cdot 1000$
5	386 mho
24	402 "
47	412 "
1 — 5	418 "
14 — 29 —	413 mho
15 — 6 —	412 "
23 — 3 —	408 "
23 — 36 —	404 "

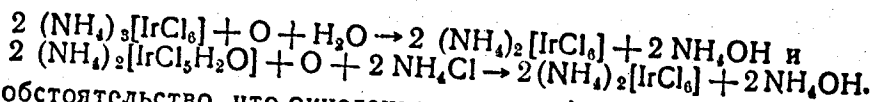
Из табл. 16 видно, что электропроводность $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ уже в первые минуты несколько высока для четверного электролита. Затем, она постепенно нарастает, а спустя продолжительное время начинает постепенно уменьшаться. Рост электропроводности во времени скорее всего обусловлен гидратационным процессом типа:



Что же касается последующего падения, то причины его пока не вполне ясны. Возможно, что этот процесс связан с постепенно

идущим окислением хлороиридата (или, вернее, аквохлороиридата), которое в данной системе должно привести к снижению электропроводности.

Действительно, учитывая малую степень диссоциации NH_4OH , мы можем прийти к заключению, что процесс окисления как хлороиридата аммония, так и аквохлороиридата аммония должен вести к уменьшению величины электропроводности. Это ясно видно из следующих уравнений:



То обстоятельство, что окисление хлороиридата в водном растворе действительно имеет место, показано нами прямым опытом: взят водный раствор $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ и оттитрован 0.1 н. раствором KMnO_4 до скачка потенциала.

Титрование произведено через 10 мин. после приготовления раствора. По расходу KMnO_4 (4.54 мл) вычислен процент иридия в данном препарате $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$, оказавшийся равным 41.74% (теоретический процент равен 41.96%).

Затем проба этого же раствора помещена в сосуд для измерения потенциала, снабженный механической мешалкой, оставлена под размешиванием на 3 дня и затем протитрована KMnO_4 . Оказалось, что за 3 дня окислилось около 7% наличного количества $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ (пошло 4.25 мл KMnO_4).

После всего сказанного нам становится ясным, что осложнения, сопряженные с установкой потенциала в системе $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ — $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ в водном растворе, связаны с изменениями, претерпеваемыми растворенным иридидом. Вместе с тем повышается вероятность правильности вышеприведенного объяснения падения электропроводности $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ при длительном ведении опыта.

б) Измерения потенциала системы $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ — $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ в 1 н. растворе NaCl *

В этих условиях потенциал устанавливается гораздо лучше. В среднем, из целого ряда опытов, результаты которых сопоставлены в табл. 17, мы нашли E_h равным 0.986 В. Надо отметить, что разнообразные электроды, а именно платиновая жезл, платинированное стекло, иридированное стекло и золотой листочек, дают очень близкие цифры, что и дает нам право считать найденный потенциал равновесным (см. ниже также данные относительно применимости к данной системе формулы Нернста).

Данные, приведенные в таблицах 17, 18 и 19, показывают, что величина потенциала системы $\text{IrCl}_6^{--} + e \rightleftharpoons \text{IrCl}_6^{---}$ в растворе 1 н. NaCl в очень малой степени зависит от материала электрода, а также довольно близко следует формуле Нернста при варьировании

отношения $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$. Это дает нам основание считать потенциал равновесным.

Совпадение измеренной величины потенциала с вычисляемой по Нернсту оказывается лучшим в случае присутствия в растворе избытка восстановителя. В присутствии избытка окислителя — совпа-

* Мы брали NaCl , а не NH_4Cl , чтобы избежать понижения растворимости под влиянием добавления электролита с общим ионом.

ТАБЛИЦА 17

Сводка результатов, полученных при измерениях окислительно-восстановительных потенциалов системы $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 - (\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ в 1 н. р-ре NaCl. В первых трех опытах $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{100}$, в остальных $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{200}$; $t = 25^\circ$

№ опы-тов	Электрод	Время от начала рас-творения до уст. E час. — мин.	E кал.	E_h
1	Pt — жесть	2 — 30	0.735	0.982
2	" "	25 — 35	0.739	0.986
3	" "	5 — —	0.740	0.987
4	" "	2 — —	0.737	0.984
5	" "	4 — 15	0.745	0.992
6	" "	47 — —	0.740	0.987
7	" "	4 — 15	0.733	0.980
8	" "	5 — 55	0.735	0.982
9	Au (листочек)	1 — 47	0.730	0.977
10	Ирированное стекло	9 — 26	0.746	0.993
11	Платинированное стекло	9 — 26	0.746	0.993
12	Pd — проволока	9 — 26	0.500	0.750

$E_h(\text{cp.}) = 0.986 \text{ V}^*$

ТАБЛИЦА 18

Навеска $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ — 0.0553 г; навеска $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ — 0.005 г. Обе навески раство-рены в 25 мл 1 н. р-ра NaCl. $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 10$; электрод — Pt жесть; $t = 25^\circ$

№ опыта	Время от начала опыта до установ-ления потенциала, в мин.	E кал.	E_h
1	50	0.786	1.033
2	10	0.787	1.034
3	10	0.788	1.035
4	18	0.785	1.032

Примечание. Найдено: E кал. (средн.) = 0.787 V;

E_h (средн.) = 1.034 V.

Вычислено: $E_h = 0.986 + 0.06 = 1.046 \text{ V}$.

дение хуже. Соотношения здесь напоминают вышеописанную систему хлоропалладат — хлоропалладит.

Все до сих пор рассмотренные потенциалы выражены через концентрации (не через активности). Количественный учет поправки на активности в данных системах связан с затруднениями. Все же можно утверждать, что эффект замены концентраций активностями скажется на иридиевой системе в большей мере, чем на платиновых или на палладиевых, учитывая неодинаковую валентность в иридиевой системе ионов Ox и Red . В последнем отношении система иридат-иридит похожа на изученную Михаэлисом систему феррицианид-ферроцианид [9].

* Для вывода среднего значения использованы данные всех опытов, кроме № 12 (Pd — проволока). Этот последний электрод явно не является индифферентным для данной системы. Если использовать для вывода среднего значения только резуль-таты измерений с электродом из платиновой жести, то $E_h = 0.985 \text{ V}$, т. е. практи-чески та же величина.

Измеренный и выраженный через концентрации нормальный потенциал системы хлороиридат-хлороиридит, несомненно, несколько превышает „истинный“ E_0 , выраженный через активности. Наряду с этим, величина „ E_0 “ для данной системы должна довольно сильно зависеть от ионной силы раствора. Влияние концентрации NaCl на „ E_0 “ для данной системы представлено в табл. 20.

ТАБЛИЦА 19

$$\frac{[Ox]}{[Red]} = \frac{1}{10}; 1 \text{ н. р-р NaCl; Электрод Pt — жезь; } t = 25^\circ$$

№ опыта	Время от начала опыта до установления потенциала час. — мин.	E кал.	E_h
1	22 — —	0.683	0.930
2	24 — 10	0.681	0.928
3	24 — 30	0.683	0.930
4	41 — 15	0.686	0.933
5	12 — —	0.680	0.927
6	10 — 30	0.680	0.927
7	10 — —	0.681	0.928

$$E \text{ кал. (средн.)} = 0.682 \text{ V; } E_h \text{ (средн.)} = 0.929 \text{ V (найдемо)}$$

$$E_h = 0.986 - 0.06 = 0.926 \text{ V (вычислено).}$$

ТАБЛИЦА 20

$t = 25^\circ$. Электрод Pt — (жезь)

Концентрация иридата и иридита в мол.	Концентрация NaCl в мол.	E кал.	E_h
$\frac{1}{100}$	0	0.707 (средн. из 7 опытов)	0.954
$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{100}$	0.726 (средн. из 3 опытов)	0.973
$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{2}$	0.730 (средн. из 2 опытов)	0.977
$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{1}$	0.739 (средн. из 10 опытов)	0.986
$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1}$	0.737 (средн. из 3 опытов)	0.984

Как можно видеть, увеличение концентрации NaCl весьма значительно отражается на величине „нормального потенциала“, несмотря на то, что ионы хлора не входят в уравнение электродного процесса. Чем больше концентрация NaCl, тем выше оказывается „ E_0 “. Это объясняется тем, что изменение значения ионной силы в большей мере отражается на коэффициенте активности Red (трехвалентного иона) нежели на коэффициенте активности Ox (двухвалентного иона).

Для того чтобы представить себе хотя бы порядок поправки на активности, произведем расчет коэффициентов активности ионов IrCl_6^{--} и IrCl_6^{--} , пользуясь упрощенными формулами Дебая, пригодными для случая очень разбавленных растворов (с ионной силой порядка 0.01).

Представим себе, что у нас в 1 л раствора находятся 10^{-3} моля $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, 10^{-3} моля $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ и $2 \cdot 10^{-3}$ моля NaCl . Тогда, пользуясь формулами:

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

и

$$\mu = \frac{z^2 [a] + z^2 [b] + z^2 [c] + \dots}{2},$$

где f_i — фактор активности какого-нибудь из ионов а, в, с и т. д., z — валентность иона, а μ — ионная сила раствора, будем иметь:

$$f_{\text{IrCl}_6^{--}} = 0.611, \text{ а } f_{\text{IrCl}_6^{--}} = 0.330$$

Отношение концентраций ионов *Ox* и *Red* в этом растворе равно единице, но отношение активностей равно $\frac{0.611}{0.330} = 1.85$. Между тем, истинный E_0 соответствует отношению активностей, равному единице.

Таким образом, измеренный „нормальный потенциал“ $E_0^* = E_0 + 0.06 \lg 1.85$, а

$$E_0 = E_0^* - 0.06 \lg 1.85 = E_0^* - 0.016 \text{ V.}$$

В растворах с большей ионной силой вычисление величины поправки становится более затруднительным.

Окислительно-восстановительный потенциал системы хлороиридат-хлороиридит, как уже отмечалось выше, изучался также другими авторами, в частности, Терри и Бекером (а также Бу).

Терри и Бекер, измерявшие потенциал этой системы при 25° иридиевым электродом в 1 н. растворе NaCl , получили цифру 0.980 V. Эта цифра очень близка к полученной нами (0.986 V). Обе цифры без поправки на активность.

Бу измерял потенциал этой системы в 1 н. растворе HCl и получил несколько более высокую цифру, а именно 1.0264 V (с поправкой на активность).

Переходим к обсуждению вопроса о природе процессов, определяющих потенциал в изученных нами системах.

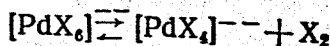
Этот вопрос уже рассматривался в ранее опубликованной работе Гринберга, Птицына и Лаврентьева применительно к платиновым системам.

И в данном случае можно было полагать, что:

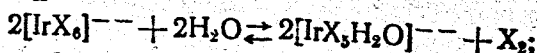
1) потенциал определяется отношением концентраций „простых“ ионов Pd^{4+} , Pd^{2+} или Ir^{4+} и Ir^{3+} , получающихся за счет вторичной диссоциации комплексных ионов (точка зрения Михаэлиса);

2) потенциал определяется свободными галогенами, образующимися в системе за счет диссоциации комплексных ионов типа $[\text{PdX}_6]^{--}$ или $[\text{IrX}_6]^{--}$

согласно схемам



и



3) потенциал устанавливается за счет взаимодействия с электро-
дом комплексных ионов.

Один из возможных путей такого взаимодействия был уже упомянут в ранее напечатанной работе. Этот путь предполагал взаимодействие с электродом „атомизированных“ галогенов в составе комплексного иона („состояние преддиссоциации“). По существу, этот механизм можно рассматривать как частный случай гипотезы о свободных галогенах.

Б. В. Некрасов представляет себе взаимодействие комплексного иона с электродом несколько иным образом. Он считает, что прежде всего имеет место отрыв от центрального иона одного координированного заместителя.

В результате такого отрыва промежуточно образуется координационно-ненасыщенный ион с одной свободной вершиной октаэдра (образование „дырки“), через которую и осуществляется электронный обмен.

Термодинамически допустимы все указанные представления. Однако кинетически они неравноценны.

Свойства изученных нами палладиевых систем (см. табл. 12) таковы, что они явно указывают на наличие в растворе значительных количеств свободных галогенов. Ориентировочный подсчет концентрации свободных галогенов по уравнению Нернста, выполненный так же, как это было сделано в предыдущей работе, показывает, что эти концентрации того же порядка, что и концентрации самих комплексных ионов.

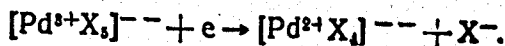
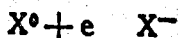
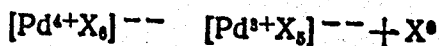
Водные растворы хлоро-, бром- и иодопалладатов, в сущности, представляют собой несколько забуференную хлорную, бромную или иодную воду. Учитывая сказанное, мы можем считать более чем вероятным, что в случае палладиевых систем потенциал определяется свободными галогенами.

Представления Михаэлиса в применении к этим системам, наоборот, очень мало вероятны, ибо концентрации ионов Pd^{4+} и Pd^{2+} , несомненно, во много раз меньше концентраций комплексных ионов или свободных галогенов.

Учитывая, однако, тот факт, что процесс диссоциации октаэдрически построенных ионов типа PtX_6^{--} (соответ. PdX_6^{--}) по схеме $[PtX_6]^{--} \rightleftharpoons [PtX_4]^{--} + X_2$, приводящий к возникновению плоско построенных ионов типа $[PtX_4]^{--}$, должен протекать ступенчато (отрывается не сразу молекула X_2 , а происходит последовательный отрыв атомов X , расположенных в транс-положении друг к другу), мы можем следующим образом представить себе процесс, определяющий механизм взаимодействия растворенного вещества с электродом.

В составе некоторой доли комплексных ионов-окислителей, за счет внутреннего восстановления, образуются атомарные галогены. Эти атомарные галогены отрываются от комплекса, причем остается координационно-ненасыщенный радикал. В случае $[PdX_5]^{--}$ таким радикалом является ион $[PdX_5]^{--}$, заключающий трехвалентный ион палладия. Оторвавшийся атомарный галоген может либо непосредственно прореагировать с электродом по схеме:

$X^0 + e \rightarrow X^-$, либо соединиться с другим атомом галогена, с образованием молекулы X_2 , в свою очередь, способной к электронному обмену с электродом. Ион $[PdX_5]^{--}$ через свободную вершину октаэдра приобретает от электрода второй электрон, необходимый для восстановления палладия до двухвалентного состояния. Соответствующие процессы могут быть представлены уравнениями:



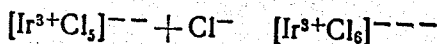
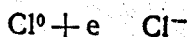
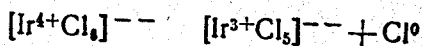
Такое воззрение является как бы синтезом ранее высказанных представлений Гринберга, Птицына и Лаврентьева с представлением Некрасова. Целесообразность такого синтеза обусловлена тем, что представления Некрасова принципиально применимы также к системам, не заключающим галогенов.

Что касается системы хлороиридат-хлороиридита, то для этой системы вычисляемое по уравнению Нернста PCl_2 оказывается порядка 10^{-13} атм.

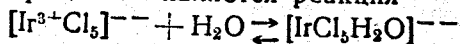
Концентрация молекулярного хлора в растворе здесь, несомненно, крайне невелика.

Все же специально поставленные опыты с погружением взвешенного золотого листочка в раствор хлороиридата показали, что растворение золота происходит с заметной скоростью.

Потенциал в данном случае скорее всего устанавливается за счет взаимодействия индифферентного электрода с комплексными ионами в соответствии со схематическими уравнениями:



Сопровождающим процессом является реакция



приводящая к образованию аквохлороиридита.

ВЫВОДЫ

1. Измерены окислительно-восстановительные потенциалы систем $[\text{PdX}_4]^{--} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons [\text{PdX}_6]^{--} + 2e$ при $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.

Для хлорной системы, измеренной в нормальном растворе NaCl $E_0 = 1.301 \text{ V}$. В нормальном растворе HCl $E_0 = 1.286 \text{ V}$.

Для бромной системы, измеренной в нормальном растворе KBr $E_0 = 0.994 \text{ V}$.

Для иодной системы, измеренной в нормальном растворе KI $E_0 = 0.482 \text{ V}$.

2. Измерены окислительно-восстановительные потенциалы системы $[\text{IrCl}_6]^{--} \rightleftharpoons [\text{IrCl}_5]^{--} + e$

а) в водном растворе, б) в водных растворах NaCl различной концентрации. В водном растворе потенциал данной системы устанавливается медленно и весьма неустойчив. Значение E_0 мы в среднем нашли равным 0.957 V . Неустойчивость потенциала в этом случае обусловлена изменениями, претерпеваемыми в водном растворе ионном IrCl_6^{--} . В нормальном растворе NaCl $E_0 = 0.986 \text{ V}$. В 0.5 н. NaCl растворе $E_0 = 0.977 \text{ V}$, а в 0.01 н. NaCl — 0.973 V . Эти изменения величины „нормального потенциала“ связаны с изменением ионной силы раствора.

3. Измерена молекулярная электропроводность водных растворов хлороиридата и хлороиридита аммония (при 25°). Для $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ $\kappa_{1000} = 259 \text{ мхо}$, для $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ κ_{1000} первоначально составляет

386 mho, это значение возрастает со временем до 418 mho, а затем начинает спадать. Доказано, что хлороиридит аммония в водном растворе постепенно окисляется.

4. Выведены определенные представления о природе процессов, определяющих потенциал в изученных системах.

Ox-Red POTENTIALS OF PLATINUM METALS

A. A. Grünberg and A. S. Shamssiev

Paper III

Summary

1) We have measured Ox-Red potentials of the systems $[PdX_4]^{--} + 2x \rightleftharpoons [PdX_6]^{--} + 2e$ ($X = -Cl, Br, I$). The normal potential of the chlor-system, measured in $\frac{N}{1}$ NaCl is equal to 1.301 V. In $\frac{N}{1}$ HCl the same system possesses the potential 1.286 V.

The bromo-system measured in $\frac{N}{1}$ KBr is characterised by $E_o = 0.994$ V. the iodo-system (in $\frac{N}{1}$ KI) — 0.482 V. All the values are obtained at 25°.

2) We have measured the Ox-Red-potential of the system $[IrCl_6]^{--} \rightarrow [IrCl_6]^{--} + e$ in aqueous solution and in NaCl — solutions of different NaCl — content. In aqueous solutions the potential adjustment is slow and the potential value unstable.

The mean E_o -value for this system is equal to 0.957 V. The instability of the potential in this case is due to the alteration of $[IrCl_6]^{--}$ — ion in aqueous solution. In $\frac{N}{1}$ NaCl $E_o = 0.986$ V, in $\frac{N}{2}$ NaCl — 0.977 V, in $\frac{N}{100}$ NaCl — 0.973 V. The variations of the value of the „normal potential“ arise from the variation of the ionic strength of the solution.

3) We have measured the molecular conductivity of the solutions of $(NH_4)_2 IrCl_6$ and $(NH_4)_3 IrCl_6$. For $(NH_4)_2 IrCl_6$ $\mu_{1000} = 259$ mho, in the case of $(NH_4)_3 IrCl_6$ the initial value of μ_{1000} is equal to 386 mho. This value increases with the time until 418 mho and then diminishes. It could be shown experimentally that $(NH_4)_3 IrCl_6$ undergoes slow oxidation in aqueous solution.

4) We have developed certain conceptions upon the nature of potential determining reactions in above mentioned systems.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. А. Гринберг, Б. В. Птицын и В. Н. Лаврентьев. ЖФХ, 10, 661 (1937) ДАН, 26, 51 (1940). — [2] А. А. Гринберг, В. М. Шульман и С. И. Хорунженков. Изв. Ин-та по изуч. платины, 12, 119 (1935). — [3] Е. Огава. Chem. Soc. Japan, 50, 123 (1929). — [4] Phe-Chew-Wee, 53, 469 (1931). — [5] H. Terrey and N. Baker. J. Chem. Soc., 2583 (1930). — [6] А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та по изуч. платины, 12, 133 (1935). — [7] М. П. Козьяр. Изв. Иркутского гос. ун-та за 1940 г.

Поступило в Редакцию
6 января 1942 г.