

И. И. ЧЕРНЯЕВ и В. А. ПАЛКИН

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

I. ВВЕДЕНИЕ

Энергетические эффекты, связанные с межионным или межмолекулярным взаимодействием, должны играть значительную, повидимому, преобладающую роль в суммарных энергетических эффектах, которые обычно непосредственно измеряются в термохимических работах. Поэтому для определения или оценки энергии связи во внутренней сфере комплексных соединений необходимо знать энергию кристаллической решетки. Зная ее, можно определить величину энергии (теплоты) образования изолированного (газообразного) комплексного иона в случае комплексных соединений-электролитов и величину энергии (теплоты) образования изолированной (газообразной) комплексной молекулы, представляющей собой внутреннюю сферу комплекса — в случае неэлектролитов.

Величины энергии (теплоты) образования внутренней сферы комплексных соединений платины особенно интересны в связи с характеристикой количественной стороны трансвлияния, которое, в конечном счете, представляет собой взаимное влияние (трансивлияние) атомов или групп во внутренней сфере комплексного соединения. Закономерность трансвлияния наиболее отчетливо проявляется у комплексных соединений платины.

Термохимические измерения в случае электролитов дают возможность определить теплоту образования газообразных комплексных ионов из следующего соотношения [1]:

$$U_k = -\Delta H_{ka}^\circ + \Delta H_k^\circ + \Delta H_a^\circ, \quad (1)$$

где U_k — энергия кристаллической решетки, а $-\Delta H_{ka}^\circ$, $-\Delta H_k^\circ$ и $-\Delta H_a^\circ$ — теплоты образования, соответственно, кристаллической соли, газообразного катиона и газообразного аниона.

В случае неэлектролитов уравнение (1) может быть записано в следующем виде:

$$U_k = -\Delta H_{ТВ}^\circ + \Delta H_{(г)}^\circ, \quad (2)$$

где U_k — энергия кристаллической решетки или теплота сублимации, а $-\Delta H_{(ТВ)}^\circ$ и $-\Delta H_{(г)}^\circ$ — теплоты образования твердой кристаллической и газообразной соли.

Определение теплот образования комплексных соединений особых экспериментальных трудностей не встречает. Обычно экспериментально (калориметрически) определяются тепловые эффекты реакций комплексных соединений и затем рассчитываются теплоты образования при помощи закона Гесса.

Ввиду того, что комплексные соединения платины не возгоняются, путь экспериментального определения энергии кристаллической решетки для неэлектролитов не ясен. В случае электролитов для вычисления энергии кристаллической решетки можно воспользоваться приближенным уравнением А. Ф. Капустинского [2]:

$$U_k = 287,2 \frac{\sum n \cdot Z_1 \cdot Z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0,345}{r_1 + r_2} \right), \quad (3)$$

где $\sum n$ — число ионов, образующих молекулу соли, Z_1 и Z_2 — заряды ионов, r_1 и r_2 — радиусы ионов. Причем, при термодимических вычислениях энергии кристаллической решетки ионы, по предложению А. Ф. Капустинского [3], характеризуются так называемыми «термодимическими радиусами».

К. Б. Ицимирский указывает [1] на то, что в случае комплексных солей уравнение Капустинского вероятно позволяет не только оценивать, но и вычислять энергию решетки с точностью до $\pm 1\%$ и что оно является наиболее удобным и наиболее точным из известных уравнений.

Нами выбран следующий путь для определения энергии кристаллической решетки комплексных электролитов платины. Для двух комплексных электролитов с общим комплексным ионом и такими ионами во внешней сфере, для которых известны радиус и теплота гидратации, составляется система двух уравнений энергии кристаллической решетки в форме уравнения Капустинского [3] и уравнения Фаянса:

$$U_k = L_k + L_a - L, \quad (4)$$

где L_k и L_a — теплоты гидратации ионов, а L — теплота растворения соли. В общем виде система уравнений записывается следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} 287,2 \frac{\sum n \cdot Z_1 \cdot Z_x}{r_1 + r_x} \left(1 - \frac{0,345}{r_1 + r_x} \right) &= L_1 + L_x - L'; \\ 287,2 \frac{\sum n \cdot Z_2 \cdot Z_x}{r_2 + r_x} \left(1 - \frac{0,345}{r_2 + r_x} \right) &= L_2 + L_x - L''. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Здесь r_1 и r_2 — известные радиусы ионов; L_1 и L_2 — известные теплоты гидратации ионов, а L' и L'' — теплоты растворения солей.

Решение этой системы уравнений дает возможность определить энергию кристаллической решетки обеих солей, а также термодимический радиус (r_x) и теплоту гидратации (L_x) комплексного иона. Эксперимент сводится к измерению теплот растворения комплексных солей в воде (L) в стандартных условиях.

Настоящая работа посвящена определению энергии кристаллической решетки ряда комплексных соединений двухвалентной платины.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны моно- и триаммины двухвалентной платины, а именно соли $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

1. Синтез соединений

Соль $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ была приготовлена по методу А. Д. Гельман [4]. Соль $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ готовили по методу, предложенному В. В. Лебединским и В. А. Головной [5]. Триаммин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ был приготовлен по методу, разработанному одним из нас ранее [6]. Полученные соли были дважды перекристаллизованы. Выделенные из водных растворов соли $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ содержали кристаллизационную воду; обезвоживание их производилось путем сушки в вакуумэксихаторе над P_2O_5 (в течение $1\frac{1}{2}$ месяцев) до постоянного веса.

Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ получено впервые. Соль получали действием концентрированной хлорной кислоты, взятой в небольшом избытке, на насыщенный на холоду раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, при этом довольно быстро выделялся осадок в виде блестящих серебристых тонких пластинок. Соль многократно промывали на фильтре ледяной водой. Высушивание соли, как и всех других солей, производилось в вакуумэксихаторе до постоянного веса. Полученное соединение было подвергнуто кристаллооптическому исследованию. Кристаллооптический анализ, проведенный М. Н. Ляшенко, показал, что проба однородна. Показатели преломления имеют следующие значения: $N_g = 1,630$; $N_m = 1,597$; $N_p = 1,589$; кристаллы положительные; $2V = +26^\circ$.

Приводим данные химического анализа:

0,0537 г соли дали 0,0275 г Pt
0,0779 г » » 0,0399 г Pt
Найдено: Pt — 51,21; 51,26%
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$: Pt — 51,21%

Почти нерастворимая соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ была получена посредством взаимодействия растворов солей $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$. Чистота полученных веществ контролировалась кристаллооптическим и химическим анализами, которые показали, что соли, применяемые в работе, не содержат посторонних примесей.

2. Измерение теплот растворения

Измерение теплот растворения проводили в калориметре, ранее построенном нами совместно с В. А. Соколовым [7] и предназначенном первоначально для измерения тепловых эффектов химических реакций при 70° . Для работы при 25° в калориметрической установке были проведены некоторые изменения.

Вследствие большой вязкости смеси трансформаторного масла с керосином при 25° оболочка была заполнена чистым керосином. Была изменена набивка сальника мешалки калориметра, так как присутствие канифоли делало невозможной работу при обычной температуре. Сальник был набит асбестовым шнуром, пропитанным смесью солидола с графитом. Переделке подверглись регулировочный и измерительный мосты Уитстона. Для термостатирования оболочки при 25° в регулировочном мосте вместо постоянного сопротивления ≈ 127 ом, позволяющего термостатировать оболочку при 70° , была включена катушка сопротивлением ≈ 110 ом, изготовленная нами из манганиновой проволоки. Ввиду того, что сопротивление измерительного термометра калориметра при 25° составляет, примерно, 109 ом, в измерительном мосте вместо катушки сопротивлением 127 ом была включена катушка сопротивлением 109 ом, также изготовленная нами из манганиновой проволоки. Оболочка калориметра поверх

изоляция была обмотана резиновым шлангом, сечением 10 мм и длиной 60 м, соединенным с водопроводным краном. Летом, когда температура в лаборатории доходила до 27°, вода через этот внешний холодильник пропусклась круглосуточно.

Методика калориметрических измерений теплот растворения принципиально не отличалась от методики, описанной ранее [7]. В калориметрический стакан наливали определенное количество (220,0 г) дистиллированной воды (стакан с водой взвешивали на технических весах). В ампуле на аналитических весах брали навеску исследуемой соли, равную для всех случаев, кроме $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, 0,3 г. Вследствие очень малой растворимости соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, которая при 25° составляет, примерно, 0,009 вес. %, мы брали лишь 0,02 г этой соли. Ввиду гигроскопичности безводных солей, $\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ и $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, навески этих солей в ампулах выдерживали в вакуумэкзикаторе над P_2O_5 до постоянного веса (около двух недель). Измерения проводили при 25°.

Результаты измерений теплот растворения в воде представлены в табл. 1—5. Во второй графе всех таблиц приведены величины теплот растворения, измеренные в калориметре и выраженные в кал/г. В третьей графе приведены отклонения измерений от среднего. В четвертой графе таблиц приведены средние значения измеренных теплот, выраженные в кал/г, а в пятой графе — средние значения, выраженные в ккал/моль.

Таблица 1

Теплота растворения L_1 соли $\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$

№ опыта	L_1 , кал/г	$L_1 - \bar{L}_1$	\bar{L}_1 , кал/г	\bar{L}_1 , ккал/моль
1	-20,3	0,0		
2	-20,4	-0,1	-20,3	-6,84
3	-20,3	0,0		

Таблица 2

Теплота растворения L_2 соли $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$

№ опыта	L_2 , кал/г	$L_2 - \bar{L}_2$	\bar{L}_2 , кал/г	\bar{L}_2 , ккал/моль
1	-27,2	+0,1		
2	-27,2	+0,1	-27,3	-9,77
3	-27,5	-0,2		

Таблица 3

Теплота растворения L_3 соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$

№ опыта	L_3 , кал/г	$L_3 - \bar{L}_3$	\bar{L}_3 , кал/г	\bar{L}_3 , ккал/моль
1	-30,2	0,0		
2	-30,3	-0,1	-30,2	-9,58
3	-30,1	+0,1		

Таблица 4

Теплота растворения L_4 соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$

№ опыта	L_4 , ккал/г	$L_4 - \bar{L}_4$	\bar{L}_4 , ккал/г	\bar{L}_4 , ккал/моль
1	-32,7	-0,1		
2	-32,5	+0,1		
3	-32,4	+0,2	-32,6	-12,43
4	-32,7	-0,1		

Таблица 5

Теплота растворения L_5 соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

№ опыта	L_5 , ккал/г	$L_5 - \bar{L}_5$	\bar{L}_5 , ккал/г	\bar{L}_5 , ккал/моль
1	-39	+1		
2	-35	+5	-40	-24
3	-45	-5		

Главный период опытов по определению теплот растворения солей $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ составлял около 1 мин. Главный период опытов для соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ равнялся, примерно, 6—7 мин.

Рассматривая результаты, можно отметить, что в случае сравнительно хорошо растворимых солей, погрешность измерения теплот растворения составляет примерно $\pm 0,5\%$. Теплота растворения соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ измерена с погрешностью, примерно, $\pm 12\%$ вследствие ее очень малой растворимости.

III. РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Энергия кристаллической решетки рассчитывалась при помощи системы уравнений (5). Мы пользовались значениями термохимических радиусов и теплот гидратации ионов, взятых из сводки К. Б. Яцимирского [1] (табл. 6).

Таблица 6

Термохимические радиусы и теплоты гидратации ионов

И о н	NH_4^+	K^+	Cl^-	ClO_4^-
Термохимический радиус, Å . . .	1,43	1,33	1,81	2,36
Теплота гидратации, ккал. . . .	76	80,0	78,7	49,5

Решая методом последовательных приближений систему уравнений [5] для солей $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, мы получили следующие значения: для иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^-$ термохимический радиус равен $1,05\text{Å}$, а

теплота гидратации равна 116,6 ккал. Для соли $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ $U_k = 199,4$ ккал/моль, для соли $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ $U_k = 206,4$ ккал/моль.

Совместное решение уравнений (5) для солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ дало следующие результаты: термохимический радиус иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ равен $0,98\text{\AA}$, а теплота гидратации этого иона равна $92,3$ ккал. Для соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ $U_k = 180,4$ ккал/моль, для соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ $U_k = 154,2$ ккал/моль.

Чтобы проверить правильность полученных нами значений энергетических констант, значения термохимических радиусов ионов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ были представлены в уравнении (3) и была рассчитана энергия кристаллической решетки соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, оказавшаяся равной 235 ккал/моль. Затем в уравнение (4) были подставлены значения теплот гидратации тех же ионов, а также значение теплоты растворения соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, измеренное нами. Мы получили значение U_k соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, равное 233 ккал/моль. Сравнение этих величин показывает, что значения кристаллической решетки энергии U_k соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, рассчитанные по уравнению Капустинского (3) и по уравнению Фаянса (4), совпадают в пределах ошибки измерения теплоты растворения этой соли.

Эту же проверку можно сделать несколько иначе. Рассчитанное по уравнению (3) значение энергии кристаллической решетки соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ подставляли в уравнение (4) и рассчитывали теплоту растворения этой соли ($L = -26$ ккал/моль), которая практически совпала с измеренной нами величиной $L = -24 \pm 3$ ккал/моль. Полученные результаты указывают на возможность применения уравнения Капустинского для определения энергии кристаллической решетки комплексных электролитов платины.

При помощи полученных значений термохимических радиусов ионов были рассчитаны по уравнению Капустинского (3) энергии кристаллической решетки ряда комплексных соединений, образованных ионами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pt}((\text{NH}_3)_3\text{Cl})]^+$ и имеющих во внешней сфере ионы типа инертных газов. Полученные значения U_k представлены в табл. 7.

Таблица 7

Энергия кристаллической решетки соединений, содержащих ионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^-$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$

Соединение	U_k , ккал/моль	Соединение	U_k , ккал/моль
$\text{Li}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	255	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{F}$	211,5
$\text{Na}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	235	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	180
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	206	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Br}$	172
$\text{Rb}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	195	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{J}$	161
$\text{Cs}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	186		

ВЫВОДЫ

1. Измерены теплоты растворения солей $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ с точностью $\pm 0,5\%$ и соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ с погрешностью $\pm 12\%$ вследствие ее очень малой растворимости.

Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ синтезировано впервые.

2. При помощи полученных значений теплот растворения рассчитаны, путем совместного применения уравнений Капустинского и Фаянса, термохимические радиусы и теплоты гидратации комплексных ионов $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, а также энергии кристаллической решетки двенадцати комплексных электролитов двухвалентной платины.

3. Проведенное для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ сравнение значения теплоты растворения соли, рассчитанного по уравнениям Капустинского и Фаянса при помощи полученных нами значений термохимических радиусов и теплот гидратации ионов $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, с измеренной величиной указывает на возможность использования уравнения Капустинского для определения энергии кристаллической решетки комплексных электролитов платины.

Поступило в редакцию
17 февраля 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
2. А. Ф. Капустинский. Журн. общ. химии, 1943, **13**, вып. 7—8, 497.
3. А. Ф. Капустинский. Журн. физ. химии, 1934, **5**, вып. 4, 73.
4. А. Д. Гельман. Комплексные соединения с ненасыщенными молекулами. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
5. В. В. Лебединский и В. А. Головня. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 95.
6. И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1939, вып. 16, 5.
7. И. И. Черняев, В. А. Соколов, В. А. Падкин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 142.