

результаты работы, предпринятой мной с целью найти исключения из правильности трансвлияния, привели меня к выводу, что при работе в области комплексов четырехвалентной платины, эти представления полезны, ибо позволяют, иногда в очень сомнительных случаях, предугадать точное строение геометрических изомеров, а в некоторых случаях приблизительно предвидеть и скорость замещения внутрисферных групп. Плохо или хорошо, но они вносят элемент динамики в чистую геометрию Вернеровской теории.

Из Лаборатории Неорганической Химии
I Ленинградского Университета.

О молекулярных перегруппировках гетерометаллических комплексных соединений.

А. А. Гринберга и Н. К. Пшеницына.

Как известно, изучение молекулярных перегруппировок органических соединений за последние десятилетия развилось в весьма интересный и важный отдел органической химии.

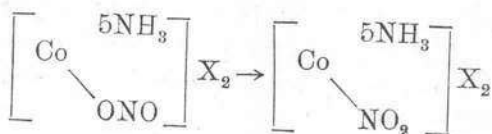
По мере проникновения структурных и пространственных представлений в область минеральной химии, и здесь начал постепенно накапливаться соответствующий экспериментальный материал.

Первая попытка систематизировать этот материал была предпринята покойным проф. Л. А. Чугаевым в сотрудничестве с одним из нас. Чугаев и Пшеницын ¹⁾ различают следующие основные группы молекулярных перегруппировок у комплексных соединений:

1) Процессы деполимеризации двуядерных комплексных соединений. Примером подобных процессов может служить превращение красной соли Вокелена $[Pd_2NH_3][PdCl_4]$ в соответствующий мономер $[Pd_2NH_3Cl_2]$, имеющее место при нагревании соли Вокелена до 100°. Аналогичное превращение претерпевает также целый ряд платиновых соединений общего типа $[Pt_4A][PtCl_4]$ и $[Pt_4A][PtBr_4]$, переходящий при нагревании соответственно в соединения типа $[Pt_2ACl_2]$ и $[Pt_2ABr_2]$. Роль А могут играть весьма различные молекулы, напр. метилсульфид $(CH_3)_2S$, карбиламин, 1—2 и 1—3 дитиоэфиры и т. д.

¹⁾ Чугаев и Пшеницын. Изв. Плат. Инст., вып. 2, стр. 51. 1921.

2) Процессы чисто структурной изомеризации (в тесном смысле слова), напр. превращение изоксантосолей трехвалентного кобальта в ксантосоли по уравнению:



и, наконец,

3) Взаимные превращения стереоизомерных форм, которые, в свою очередь, могут быть подразделены на а) превращения оптически не-деятельных соединений (напр. виолео-солей Co в праево-соли) и в) процессы рацемизации оптически-деятельных комплексов.

В настоящей работе мы остановимся подробнее на первом типе молекулярных перегруппировок, т. е. на явлениях „деполимеризации“ комплексов.

Прежде всего надо указать на то, что процессы деполимеризации в собственном смысле слова представляют собою лишь частный случай более обширного класса явлений, а именно, миграции заместителей от одного центрального атома к другому, которая может быть осуществлена при нагревании двухядерных комплексов.

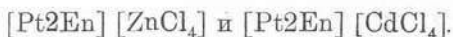
Под двухядерными разумеются здесь соединения, образованные посредством сочетания комплексного катиона с комплексным же анионом. Могут быть различаемы две группы таких соединений: гомео-или изометаллические комплексы, в которых роль центрального атома в катионе и анионе играет один и тот же металл, и гетерометаллические, в которых центральные атомы различны.

Термические превращения, как первой, так и второй группы соединений представляют значительный интерес, ибо, если изучение с этой точки зрения гомеометаллических соединений дает нам представление о сравнительной прочности, с которой удерживаются при одном и том же металле различные заместители, и о влиянии на эту прочность связи различных факторов, то исследование гетерометаллических соединений позволяет в первую очередь сравнивать различные металлы по их способности к комплексообразованию с данным заместителем.

В настоящей работе именно и изучались термические превращения гетерометаллических комплексных соединений.

Объектом исследования служили хлороплатиниты этилендиаминовых соединений серебра, никкеля, цинка, кадмия и меди.

Некоторые из этих соединений получены нами впервые. К числу их относятся $[Zn3En] [PtCl_4]$, $[Cd3En] [PtCl_4]$, $[Cu3En] [PtCl_4]$, $[Cu2En] [PtCl_4]$, а также некоторые ближе описанные в экспериментальной части продукты перегруппировок, напр.



Во всех случаях платина была центральным атомом аниона, комплексный же катион состоял из серебра, никкеля, цинка, кадмия или меди, связанных с этилендиамином.

Методика исследования была очень проста: высушенные до постоянного веса хлороплатиниты помещались в открытой пробирке с погруженным в вещество термометром. Пробирка погружалась в стакан, наполненный серной кислотой и, постепенно, при постоянном помешивании нагревалась, при чем отмечалась температура изменения окраски вещества (изменение в большинстве случаев было весьма резкое и совершалось в весьма узком температурном интервале).

Продукты реакции извлекались подкисленной горячей водой и затем, как фильтрат, так и осадок подвергались подробному исследованию. Были изучены следующие пары металлов:

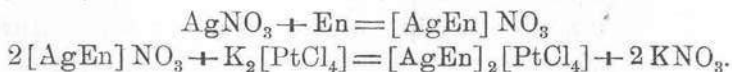


Серебро-платина.

Соединения хлористого серебра с этилендиамином были впервые получены и описаны в 1898 году Н. С. Курнаковым¹⁾. Он же описал и хлороплатинит $[AgEn]_2 [PtCl_4]$, служивший нам объектом для изучения.

Н. С. Курнаков получил это соединение при действии $K_2 [PtCl_4]$ на раствор $AgCl$ в водном этилендиамина и придал ему формулу $(AgClEn)_2 PtCl_2$.

Мы получали его несколько иначе, а именно, действием $K_2 [PtCl_4]$ на раствор $AgNO_3$ в водном этилендиамина. При этом имеют место следующие реакции:



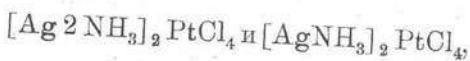
1) N. S. Kurnakow. Zeitschr. anorg. Chemie. 17, 221. 1898.

Таким образом, уже самый способ получения определенно говорит в пользу Вернеровской формулы, гораздо лучше выражающей свойства вещества, нежели старая формула.

При этой реакции получается розовый кристаллический порошок, довольно нестойкий: он разлагается при длительном промывании водой, постепенно чернеет, будучи оставлен на воздухе. Промывать его на фильтре следует сначала разбавленным водным раствором этилендиамина, а затем спиртом. Все же это соединение может быть без разложения высушено до постоянного веса в эксиккаторе над серной кислотой. Для проверки его состава мы определяли в нем Pt+Ag путем прокаливания навески вещества сначала в токе водорода, а затем на воздухе:

0,1744 гр. вещества дали 0,1062 гр. Pt+Ag
 Вычислено для $[AgEn]_2 PtCl_4$: 61,07 % Pt+Ag
 Найдено 60,89 % „ „

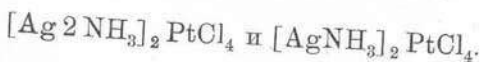
Необходимо отметить, что хлороплатиниты аргентаминовых оснований уже служили объектом изучения термических превращений комплексов в уже упомянутой работе Чугаева и Пшеницына ¹⁾. Исследовались соединения



а также соответствующие соединения, в которых аммиак заменен этиламином $C_2H_5NH_2$.

Методика исследования несколько отличалась от нашей тем, что нагревание вещества производилось в термостате, что не давало возможности сравнительно точно отмечать точки превращения. Правда, в упомянутой работе главное внимание обращалось на исследование продуктов реакции и изменение их в связи с варьированием температуры опыта.

Самое явление перехода аммиака гесп. этиламина от атома серебра к атому платины имело место при весьма невысокой температуре, при том неодинаковой, как для производных аммиака и этиламина, так и для соединений различного типа, напр.



¹⁾ Чугаев и Пшеницын, Лос. cit.

Более богатое аммиаком соединение $[\text{Ag}_2\text{NH}_3]_2\text{PtCl}_4$, будучи в то же время более симметрично-построенным, разлагалось при более высокой температуре, нежели моноаммиачное соединение, распадавшееся уже около 60°C . На этиламинových соединениях наблюдались аналогичные соотношения с той разницей, что разложение имело место при более низких температурах соответственно меньшей прочности, с которой этиламин удерживается атомом серебра по сравнению с аммиаком. Эффект малой прочности связи этиламина с серебром проявлялся, между прочим, в том, что в числе продуктов термического разложения соединения $[\text{AgC}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2\text{PtCl}_4$ был констатирован Ag_2PtCl_4 .

Продукты этих перегруппировок были весьма разнообразны и притом менялись в зависимости от температуры опыта.

Так, при перегруппировке $[\text{Ag}_2\text{NH}_3]_2\text{PtCl}_4$ при температурах $100\text{--}150^\circ$ главным продуктом был хлорид I основания Рейзе, сопровождаемый некоторым количеством соли Магнуса, повидимому, возникающей, как продукт взаимодействия вновь образовавшегося $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]$ с непрореагировавшим PtCl_4 . Начиная от 150° , на ряду с $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{PtCl}_4]$ появляется уже и хлорид II основания Рейзе, а при еще более высокой температуре соль Магнуса совершенно исчезает, и единственными продуктами превращения являются хлориды I и II основания Рейзе. Чугаев и Пшеницын доказали непосредственным опытом, что хлорид II основания Рейзе является здесь вторичным продуктом, возникающим при термическом разложении соли Магнуса.

При нагревании аргентомоноаммиачного хлороплатинита $[\text{AgNH}_3]_2\text{PtCl}_4$ до $60\text{--}70^\circ$ продуктами реакции являются, кроме AgCl , соль Магнуса, хлороплатинит Клеве $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ и хлорид Пейроне: при более высокой температуре вместо хлорида Пейроне и хлороплатинита Клеве отмечается образование хлорида II основания Рейзе.

Это большое разнообразие продуктов, получающихся при нагревании аммиачных и этиламинových комплексов, становится вполне понятным, если принять во внимание то значительное количество продуктов, которое получается при взаимодействии аммиака или этиламина с ионом PtCl_4 уже на холоду, в водном растворе, и сверх того термическую нестойкость многих из этих продуктов (напр. хлороплатинита Клеве). Поэтому было

весьма интересно посмотреть, что получится при нагревании этилендиаминовых комплексов, при которых разнообразие возможных продуктов сильно ограничивается, как способностью этилендиамина занимать 2 координационных места, так и чрезвычайной устойчивостью группировки $[\text{Pt}2\text{En}] \text{Cl}_2$.

Вышеописанный хлороплатинит $[\text{AgEn}]_2 \text{PtCl}_4$, высушенный до постоянного веса в эксикаторе над H_2SO_4 , подвергался нагреванию в открытом сосуде с погруженным термометром. До 80° нагревание шло очень ровно и спокойно, вещество видимо не менялось. При 80° наблюдалось мгновенное резкое изменение: розовое вещество с легким взрывом превращалось в черный порошок. При этом температура одним скачком поднялась до $100\text{--}102^\circ$ (навеска вещества са 0,6 гр.).

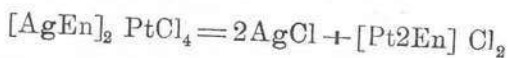
После извлечения продуктов реакции горячей водой, подкисленной соляной кислотой, на фильтре обнаружены $\text{AgCl} + \text{Pt}$; в фильтрате прибавление $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ немедленно вызывает образование характерного фиолетового кристаллического осадка этилендиаминового аналога соли Магнуса.

0,1311 гр. вещества дали 0,0781 гр. Pt;

Вычислено для $[\text{Pt}2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$: 59,84% Pt;

Найдено: 59,57% Pt,

Других продуктов в сколько-нибудь заметных количествах не обнаружено. Таким образом, уравнение превращения имеет следующий вид:



Никкель — Платина.

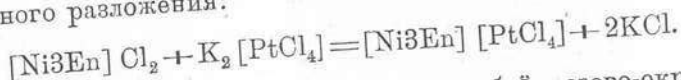
Согласно А. Вернеру и Н. С. Курнакову, этилендиаминовые комплексы никкеля отличаются большой степенью прочности ¹⁾.

Поэтому следовало ожидать, что температура превращения будет в данном случае лежать значительно выше, чем у аргентаминовых соединений.

Для соответствующих опытов было приготовлено соединение $[\text{Ni}3\text{En}][\text{PtCl}_4]$, впервые описанное в 1899 году Н. С. Курнаковым.

¹⁾ А. Werner. Zeitschr. f. anorg. Chem. B. 21, s. 201. 1899; Н. Курнаков. Zeitschr. f. anorg. Ch. 22, 466. 1900.

Методом приготовления этого соединения служила реакция обменного разложения:



Макроскопически оно представляет собой розово-окрашенный кристаллический осадок, под микроскопом видны более или менее (в зависимости от скорости образования) хорошо образованные небольшие иголки. Вещество очень трудно растворимо в воде. Состав его устанавливался путем определения платины и хлора.

Для определения хлора навеска сухого хлороплатинита сплавлялась с содой в платиновом тигле. Сплавленная масса растворялась затем в разбавленной азотной кислоте, платина отфильтровывалась, и в фильтрате хлор осаждался обычным путем посредством ляписа.

Первоначально мы рассчитывали при этой же операции определять и платину, однако оказалось, что получающаяся при этом платина всегда содержит никкель, от которого не вполне отделяется кипячением с HNO_3 , и поэтому результаты анализа всегда давали содержание платины значительно выше теоретического. Весьма удобным для определения Pt методом оказался нижеследующий: определенная навеска вещества растворялась в царской водке (при этом сначала выпадает желтый кристаллический хлороплатинат этилендиамина, который однако быстро окисляется при нагревании), выпаривалась досуха на водяной бане, затем раза два выпаривалась с концентрированной HCl для удаления HNO_3 , отфильтровывалась и осаждалась твердым хлористым аммонием. Хлороплатинат аммония собирался на аналитическом фильтре, промывался несколько раз 20% раствором NH_4Cl , осторожно прокаливался в фарфоровом тигле до полного разложения.

Анализ $[\text{NiЗEn}] [\text{PtCl}_4]$ дал следующие результаты:

- а) 0,1983 гр. вещества дали 0,1965 гр. AgCl .
 б) 0,1965 гр. вещества дали 0,0672 гр. металлич. Pt.

	Pt	Cl
Вычислено для $[\text{NiЗEn}] [\text{PtCl}_4]$:	33,89%	24,63%
Найдено:	34,2 %	24,51%

При нагревании высушенного до постоянного веса $[\text{NiЗEn}] [\text{PtCl}_4]$ в уже описанных условиях (см. введение) первые следы изменения вещества наблюдались лишь около 180°C . Оконча-

тельное изменение окраски из красновато-розовой в зеленовато-серую происходит между 190° и 200°. Резкой точки превращения, как у серебряного соединения, здесь не наблюдается. Изменение вещества происходит постепенно.

Нагревавшийся до 200° продукт извлекался слабо подкисленной HCl горячей водой и фильтровался. На фильтре остается очень незначительное количество металлической платины. Из фильтрата при охлаждении ничего не выпадает, однако прибавление $K_2[PtCl_4]$ сразу же, как и в случае серебряного соединения, вызывает выпадение этилендиаминового аналога соли Магнуса. Состав этой соли, высушенной в термостате при 100°, был проверен анализом.

0,2221 гр. вещества дали 0,1332 гр. Pt и 0,1957 гр. AgCl;

	Pt	Cl
Вычислено для $[Pt_2En][PtCl_4]$:	59,84%	21,74%
Найдено:	59,97%	21,80%

Особые опыты показали, что при этой реакции образуется больше 80% теоретического количества $[Pt_2En]Cl_2$, выделяемой затем в виде $[Pt_2En][PtCl_4]$. При этом еще не принята во внимание величина растворимости $[Pt_2En][PtCl_4]$. А так как растворимость все же значительно больше, нежели у зеленой соли Магнуса, то, если бы принять ее в расчет, выход еще более приблизился бы к теоретической цифре.

Главное направление реакции выражается, таким образом, уравнением



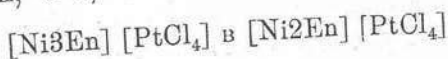
Небольшое количество остающейся на фильтре металлической платины возникает, повидимому, за счет полного восстановления комплекса выделившимся этилендиамином или, вернее, продуктами его окисления.

Весьма любопытно, что и здесь, как и при $[AgEn]_2PtCl_4$, продуктом реакции является более богатый этилендиамином $[Pt_2En]Cl_2$, а не этилендиаминовый аналог соли Пейроне $[PtEnCl_2]$.

Далее, нужно отметить, что если соединение не вполне высушено, то температура превращения лежит ниже.

Наблюдавшаяся в данном случае постепенность превращения $[Ni_3En][PtCl_4]$, столь резко отличающаяся от картины изменения серебряных, цинковых и кадмиевых соединений

(см. ниже), может быть стоит в связи с тем, что реакция протекает в 2 фазы, т. е., что сначала происходит превращение

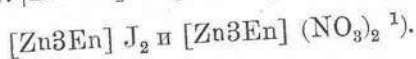


с потерей одной молекулы этилендиамина, а затем уже имеет место собственно миграция.

Впрочем, это предположение нуждается еще в экспериментальной проверке.

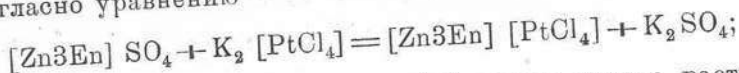
Цинк—Платина.

Соединения цинковых солей с этилендиаминном были впервые приготовлены Альфредом Вернером. Он написал следующие соединения: $[\text{Zn3En}] \text{SO}_4$, $[\text{Zn3En}] \text{Cl}_2$, $[\text{Zn3En}] \text{Br}_2$,



При изучении молекулярной электропроводности и определении коэффициента; водных растворов этих соединений были получены результаты, указывающие на значительную степень устойчивости группировки $[\text{Zn3En}]$. Распад ее на компоненты проявляется лишь в очень слабо-щелочной реакции раствора.

Для наших целей мы приготовили соединение $[\text{Zn3En}] [\text{PtCl}_4]$ согласно уравнению



$[\text{Zn3En}] [\text{PtCl}_4]$ представляет собой весьма трудно растворимый мелко-кристаллический порошок светло-розового цвета.

Для анализа вещество сплавлялось с содой в платиновом тигле. При этом выяснилось, что это „сплавнение“ нужно вести не при очень высокой температуре, собственно не до плавления, но лишь до спекания соды. При соблюдении этого условия удается, при посредстве серной кислоты, разделить цинк и платину. Если же достичь температуры плавления соды и поддерживать тигель некоторое время в этом положении, то цинк крайне трудно растворяется. По всей вероятности, здесь образуется какой-нибудь сплав Pt с цинком, трудно разлагаемый серной кислотой.

Мы работали следующим образом: навеска $[\text{Zn3En}] [\text{PtCl}_4]$ смешивалась в платиновом тигле с десятикратным количеством

¹⁾ A. Werner. Zeitschr. anorg. Chemie. 21, 201. 1899.

сода, и смесь нагревалась до спекания соды. Полученная масса растворялась в разбавленной серной кислоте и нагревалась на водяной бане до прекращения выделения водорода. Затем раствор фильтровался, остающаяся на фильтре платина должна быть тщательно промываемая, пока не будет получена отрицательная реакция на SO_4 (с BaCl_2). Платина прокаливалась и определялась; цинк выделялся из фильтрата в виде ZnS и определялся в виде ZnSO_4 . Результаты анализов таковы:

а) 0,1587 гр. вещества дали после восстановления $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1561 гр. AgCl

б) 0,1833 гр. вещества дали после нагревания с содой 0,0634 гр. Pt и 0,0515 гр. ZnSO_4 .

Вычислено для $[\text{Zn}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$:

Найдено:

Pt — 33,5 %

Pt — 33,67%

Zn — 11,22%

Zn — 11,08%

Cl — 24,34%

Cl — 24,32%

При нагревании высушенного до постоянного веса $[\text{Zn}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ уже при $106-107^\circ$ наблюдается резкое изменение вещества. Розовый порошок внезапно становится серым. Это явление сопровождается очень резким скачком термометра (как и в случае серебряного комплекса). В момент изменения окраски погруженный в вещество термометр подымался на $30-40^\circ$ (в зависимости от величины навески).

Продукт превращения извлекался, как обычно, подкисленной горячей водой, причем почти все переходило в раствор. На фильтре оставалось лишь небольшое количество металлической платины. При охлаждении горячего, слабо-желтого фильтрата, а еще лучше при потирании стеклянной палочкой, из раствора выделяются прекрасно-сформированные бесцветные кристаллы соединения, состав которого отвечает формуле $[\text{Pt}_2\text{En}] \text{Cl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ или, по Вернеру, $[\text{Pt}_2\text{En}] [\text{ZnCl}]_4$.

а) 0,0935 гр. вещества дали 0,1023 гр. AgCl .

б) 0,3210 гр. вещества дали 0,119 гр. Pt и 0,1050 гр. $\text{ZnNH}_4 \text{PO}_4$.

Вычислено для $[\text{Pt}_2\text{En}] \text{Cl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$:

Найдено:

Pt — 37,35%

Pt — 37,07%

Zn — 12,51%

Zn — 11,98%

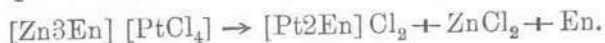
Cl — 27,14%

Cl — 27,06%.

$[\text{Pt}_2\text{En}] \text{ZnCl}_4$ довольно легко растворимо в воде. Прибавление к этому раствору хлороплатинита калия сразу же вызывает выпадение $[\text{Pt}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$. Это соединение, $[\text{Pt}_2\text{En}] \text{ZnCl}_4$, также

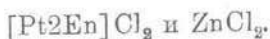
как и описанное ниже соответствующее кадмиевое производное, относится к классу открытых Buckton'ом и ближе изученных Юлиусом Томсеном и Н. С. Курнаковым соединений типа $[Pt_4A][MeCl_4]$ где, Me—Zn, Cd, Cu, Hg или Pb.

Главное направление термического превращения $[Zn_3En][PtCl_4]$ выражается, стало быть, следующим уравнением:



$[Pt_2En]Cl_2$ и $ZnCl_2$ соединяются далее и образуют описанное двойное соединение. Происходит ли это образование двойного соединения уже в твердом состоянии или же только вторично в растворе, сказать трудно.

Во всяком случае, оно может быть получено непосредственным смещением концентрированных растворов



Представляет довольно значительный интерес, в какой мере можно считать это соединение за комплексное, т. е. каково его состояние в водном растворе: распадается ли оно на подобие квасцов на составные части с последующей ионизацией обеих составных частей (как $[Pt_2En]Cl_2$, так и $ZnCl_2$) или все же комплексный ион $ZnCl_4$ обладает некоторой степенью устойчивости и может быть идентифицирован, как таковой. Выяснение этого вопроса, как для упомянутого цинкового соединения, так и для некоторых иных, ему аналогичных, составит предмет особого исследования.

Кадмий — Платина.

Этилендиаминовые соединения кадмия были описаны Вернером одновременно с соответствующими соединениями Ni, Zn и Cu ¹⁾.

Приготовленный нами хлороплатинит триэтилендиамин-кадмиевого основания по внешнему виду, окраске и растворимости, трудно различим от подобного же цинкового соединения.

Хлор в этом соединении определялся, как обычно, после сплавления с содой; платина и кадмий путем растворения комплекса в царской водке с последующей обработкой, как указано при никеле. Здесь нужно лишь упомянуть о том, что если желательно выделить кадмий из фильтрата после осаждения

1) A. Werner. Zeitschr. f. anorg. Chemie. 21, 201. 1899.

хлороплатината аммония в виде CdS , то следует сильно разбавлять раствор, ибо CdS растворим в концентрированном растворе хлористого аммония. Анализ $[\text{Cd}3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ дал следующие цифры:

- а) 0,2131 гр. вещества дали после нагревания с содой 0,1935 гр. AgCl и 0,0661 гр. Pt .
 б) 0,2124 гр. вещества дали после обработки царской водкой и т. д. 0,0655 гр. Pt и 0,0686 гр. CdSO_4 .

Вычислено для $[\text{Cd}3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$:

Найдено:

$\text{Pt} - 31\%$
 $\text{Cd} - 17,85\%$
 $\text{Cl} - 22,52\%$

а б
 $\text{Pt} - 31,01\%$ $30,84\%$
 $\text{Cd} -$ $17,41\%$
 $\text{Cl} - 22,49\%$

Розовый хлороплатинит $[\text{Cd}3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ при 117° превращается в черный порошок. Превращение столь же резкое, как и в случае цинка и серебра. И здесь при перегруппировке выделяется значительное количество тепла, находящее себе выражение в скачке термометра.

Характер продуктов превращения совершенно такой же, как при цинке. Количество восстановленной платины и в этом случае невелико, аналога соли Пейроне $[\text{PtEnCl}_2]$ в числе продуктов не имеется, и из горячего фильтрата выделяются кристаллы бесцветного соединения $[\text{Pt}2\text{En}] [\text{CdCl}_4]$.

0,1222 гр. вещества дали 0,1253 гр. AgCl ;

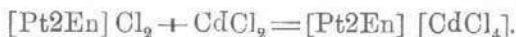
Вычислено для $[\text{Pt}2\text{En}] \text{Cl}_2 \cdot \text{CdCl}_2$.

Найдено:

$24,90\%$ Cl

$25,36\%$ Cl .

Уравнения превращения $[\text{Cd}3\text{En}] [\text{PtCl}_4] \rightarrow [\text{Pt}2\text{En}] \text{Cl}_2 + \text{CdCl}_2 + \text{En}$ и далее, как и в случае цинка:



Медь — Платина.

Согласно Вернеру, из всех триэтилендиаминатов двухвалентных металлов медные соединения самые неустойчивые. Неустойчивость их доходит до того, что, например, $[\text{Cu}3\text{En}] \text{SO}_4$ теряет одну молекулу этилендиамина уже при разбавлении раствора. Все же нам удалось, действуя $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ на раствор CuSO_4 , пересыщенный этилендиамином, получить соединение $[\text{Cu}3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ и тем самым доказать способность иона $[\text{Cu}3\text{En}]^{++}$ вступать в реакции двойного обмена.

$[\text{Cu}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ представляет собой весьма красивый лилово-фиолетовый мелко-кристаллический порошок. Он весьма неустойчив и очень легко теряет одну молекулу этилендиамина. Уже при одном стоянии на воздухе фиолетовый продукт постепенно краснеет, превращаясь в красно-фиолетовое соединение состава $[\text{Cu}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$. Это превращение заметно ускоряется, если раздавливать мелкие кристаллы $[\text{Cu}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ при помощи шпателя. Триэтилендиаминный хлороплатинит не может быть высушен без разложения в эксикаторе над серной кислотой.

Для производства анализа вещество, полученное по вышеупомянутой реакции обменного разложения, отсосанное на воронке Гирша и промытое последовательно разбавленным раствором этилендиамина и метиловым спиртом, отжималось несколько раз между листами пропускной бумаги так, как это практикуется с солями, содержащими лабильную кристаллизационную воду. Хлор определялся как в три-так и в диэтилендиаминном соединении после предварительного разрушения комплексов нагреванием с содой и растворения спекшейся массы в разбавленной HNO_3 . Таким путем может быть определена также и платина. Все же, как мы убедились, более надежным методом разделения платины и меди является обработка царской водкой, причем платина отделяется в виде хлороплатината аммония, медь же осаждается из фильтрата в виде роданида.

Анализ $[\text{Cu}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$.

0,2119 гр. комплекса дали после сплавления с содой 0,0722 гр. Pt
и 0,2066 гр. AgCl.

	Pt	Cl
Вычислено для $[\text{Cu}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$:	33,60%	24,42%
Найдено:	34,07%	24,12%

Анализ $[\text{Cu}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$.

- a) 0,0903 гр. вещества дали 0,0995 гр. AgCl.
b) 0,2056 гр. вещества дали 0,0764 гр. Pt и 0,0479 гр. CuCNS .

	Pt	Cu	Cl
Вычислено для $[\text{Cu}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$:	37,48%	12,21%	27,24%
Найдено:	37,16%	12,17%	27,24%

После всего вышесказанного понятно, что при нагревании $[\text{Cu}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ наблюдаются 2 превращения. Первое имеет место уже между 40—50° и заключается в переходе

$[\text{Cu}_3\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ в $[\text{Cu}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$.

Это вновь получающееся соединение однако весьма термостабильно: второе превращение красно-фиолетового диэтилендиаминового хлороплатинита в черный порошок происходит лишь при 186° — 188° .

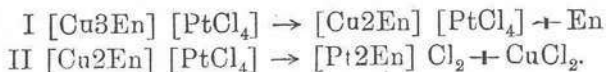
Это второе превращение сопровождается некоторым тепловым эффектом, хотя и не столь сильно выраженным, как при цинке и кадмии. Продукт 2-го превращения растворяется почти нацело в подкисленной HCl воде с желтым цветом. При охлаждении из раствора выпадает очень небольшое количество желто-бурого осадка, реакции которого говорят за состав $[\text{PtEnCl}_2]$. Чрезвычайно малый выход этого продукта не позволил произвести его количественный анализ. Главным продуктом реакции, однако, и здесь является $[\text{Pt}_2\text{En}] \text{Cl}_2$, который, как обычно, выделялся из раствора прибавлением хлороплатинита калия, после отфильтрования предполагаемого $[\text{PtEnCl}_2]$.

Весьма интересно, что мы в этом случае не получили двойного соединения, как в случае цинка и кадмия, вероятно вследствие большей растворимости этого соединения.

В одном из опытов наблюдалось следующее явление. При быстром охлаждении слегка солянокислого раствора продуктов реакции все содержимое пробирки застыло в сплошную массу коричневато-зеленых иголочек, напоминающих хвою. Это соединение оказалось весьма неустойчивым: кристаллы изменялись уже при одном промывании водой. Условия образования этого вещества не вполне выяснены, ибо при повторении опытов нам не удавалось получить эти оригинальные кристаллы. По внешнему виду они чрезвычайно напоминают описанное Н. С. Курнаковым в работе, напечатанной в 1897 году, соединение, которое было получено при взаимодействии $[\text{Pt}_2\text{En}] \text{Cl}_2$ и CuCl_2 (концентрированных теплых растворов) и которому Н. С. Курнаков придал состав $\text{Cu}_3\text{Pt}_4\text{Cl}_{15}\text{En}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾.

Быть может, было бы не лишено интереса ближе изучить это соединение и условия его образования.

Термические превращения этилендиаминовых хлороплатинитов меди могут быть выражены следующими уравнениями



¹⁾ Ж. Р. Х. О 29, 726. 1897.

Обсуждение результатов.

Сопоставляя приведенный опытный материал, мы можем видеть, что во всех описанных случаях мы имеем дело с одним и тем же явлением, а именно с явлением перехода этилендиамина от металлов, с которыми он менее прочно связывается, к платине.

Одновременно с этим происходит образование соответствующего хлористого металла за счет части хлора группы $[PtCl_4]$.

Что касается химической природы получающихся продуктов реакции, то преобладающим продуктом во всех случаях является этилендиаминовый аналог хлорида I основания Рейзе, т. е. $[Pt_2En]Cl_2$. Следы более бедного этилендиаминном соединения $[PtEnCl_2]$ получены (и то это не окончательно установлено) лишь при перегруппировке $[Cu_3En] [PtCl_4]$.

Сущность описанных перегруппировок состоит в переходе исходной неустойчивой системы в более устойчивую и, следовательно, заключающую меньшее количество свободной энергии.

В большинстве случаев этот переход связан с выделением значительных количеств энергии в форме тепла.

Тепловой эффект перегруппировки в особенности выражен у цинкового, кадмиевого, несколько менее резко у серебряного и медного (2-е превращение) соединений.

То обстоятельство, что этот эффект наиболее заметен на упомянутых соединениях, может быть объяснено следующим образом: суммарный тепловой эффект подобной перегруппировки может быть рассматриваем, как алгебраическая сумма трех отдельных моментов: 1) теплоты разрыва первоначальной связи амина с металлом (отрицательной), 2) теплоты образования $[Pt_2En]Cl_2$ из $(PtCl_4)$ и этилендиамина (положительной, в первом приближении одинаковой во всех случаях) и 3) теплоты образования соответствующего хлористого металла (положительной). Именно эта, последняя, величина для цинка и кадмия значительно превышает теплоты образования хлоридов прочих изучавшихся металлов, как видно из прилагаемой таблицы.

Хлористый металл	Теплота образования
AgCl	29,0
NiCl ₂	74,7
CuCl ₂	51,4
ZnCl ₂	97,4
CdCl ₂	98,7

В случае серебряного комплекса наблюдаемый все же довольно значительный эффект становится понятным, если принять во внимание, как то, что из одной молекулы комплекса образуются две молекулы AgCl , так и сравнительно малую прочность связи En с Ag . Благодаря этому последнему обстоятельству менее сказывается влияние первого из указанных моментов (теплоты разложения исходной группировки). Что же касается никкеля, то отсутствие определенно-выраженного температурного скачка, очевидно, стоит в связи с размытым характером превращения.

Затрачиваемая же при реакции теплота расходуется, главным образом, на разрушение связи этилендиамина с металлом, с которым он находится в связи в исходном соединении, и потому мы можем считать температуру превращения, при прочих равных условиях, мерилom прочности связи этилендиамина с различными металлами.

Полученные результаты позволяют расположить изученные металлы в следующий ряд по прочности их соединений триэтилендиаминового (гексаминового) типа: $\text{Cu} \angle \text{Zn} \angle \text{Cd} \angle \text{Ni}$, ибо соответствующие температуры превращения составляют: для $[\text{Cu3En}] [\text{PtCl}_4]$ $40^\circ - 50^\circ$, для $[\text{Zn3En}] [\text{PtCl}_4]$ $106^\circ - 107^\circ$, для $[\text{Cd3En}] [\text{PtCl}_4]$ 117° , для $[\text{Ni3En}] [\text{PtCl}_4]$ $190^\circ - 200^\circ$.

Здесь же уместно отметить, что серебро вообще не дает соединений гексаминового типа с этилендиамином.

Конечно, после блестящих исследований Эфраима о влиянии природы аниона на степень устойчивости комплексного катиона, нельзя утверждать, что этот ряд будет соблюден при других анионах, однако, он наблюдается на ряде хлороплатинов.

Весьма интересным оказывается то обстоятельство, что вышеуказанный ряд по прочности, установленный для триэтилендиаминатов, не сохраняется для более бедного этилендиаминотетраминового ряда. Здесь соотношения могут быть совершенно иными. В особенности характерно это выступает на примере соединений меди. Здесь третья молекула этилендиамина отщепляется крайне легко, между тем как 2 остальные удерживаются очень прочно ($[\text{Cu2En}] [\text{PtCl}_4]$ разлагается лишь при $186^\circ - 188^\circ$).

Таким образом, комплекс $[\text{Cu3En}] [\text{PtCl}_4]$ менее прочен, нежели $[\text{Zn3En}] [\text{PtCl}_4]$, но $[\text{Cu2En}] [\text{PtCl}_4]$ гораздо устойчивее, чем $[\text{Zn3En}] [\text{PtCl}_4]$. Принимая же во внимание, что

$[\text{Zn}_3\text{En}] \cdot \text{PtCl}_4$ совершенно разлагается при $106-107^\circ$, т. е. что выше этой температуры этилендиамин связан уже не с цинком, а с платиной, мы можем вывести заключение, что $[\text{Cu}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$ прочнее также и предполагаемого (еще не выделенного) $[\text{Zn}_2\text{En}] [\text{PtCl}_4]$.

Столь резкая разница в степени устойчивости три-и диэтилендиаминовых соединений меди, очевидно, стоит в связи с вообще очень слабо выраженной у меди тенденцией давать комплексные соединения с координационным числом 6.

Мы пытались привести установленный для триэтилендиаминовых хлороплатинитов ряд по устойчивости с величиной атомных объемов соответствующих центральных атомов, однако не встретили при этом того параллелизма, который должен был бы иметь место, если бы, действительно, наиболее существенным фактором устойчивости комплексного иона был атомный объем. Атомные объемы исследованных двухвалентных металлов убывают в таком порядке:

$$\begin{array}{cccc} \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} \\ 13 & 9,2 & 7,12 & 6,7 \end{array}$$

и, следовательно, мы должны были бы иметь такой ряд по прочности: $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$, на самом же деле имеем для триэтилендиаминатов: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni}$.

Если же принять во внимание уже упомянутое установленное Эффраимом положение, что термическая устойчивость комплексного иона не является характеристической величиной, но сильно зависит от природы аниона, что, далее, один и тот же анион может в различной степени влиять на устойчивость одинаково-построенных комплексных ионов при разных центральных атомах (напр. $[\text{Ni}_6\text{NH}_3]$ и $[\text{Zn}_6\text{NH}_3]$), а также, что различные металлы могут располагаться в неодинаковой последовательности в зависимости от типа комплекса (гексаминового или тетраминового), то становится совершенно очевидным, что величина атомного объема и не может быть главным определяющим фактором устойчивости комплексного иона.