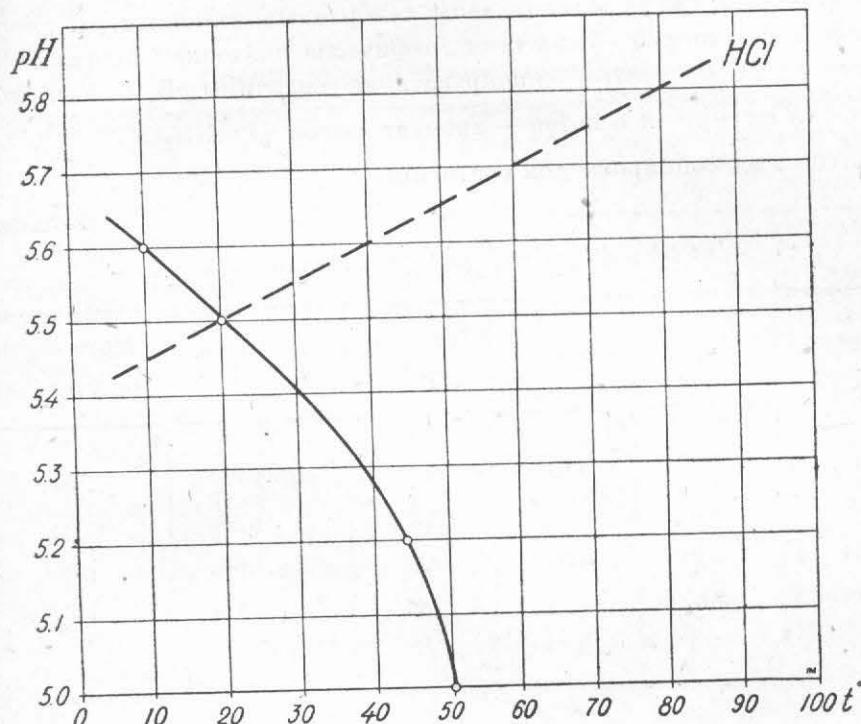


мы имеем смещение окраски в щелочную сторону. При нагревании же раствора пентамина имеет место смещение окраски в кислую сторону. Наличие эффекта здесь выражено чрезвычайно ярко. Подкисление растворов $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ при нагревании обусловлено увеличением диссоциации по уравнению: $[Pt_5NH_3Cl]^{+++} \rightleftharpoons [Pt_4NH_3NH_2Cl]^{++} + H^+$, благодаря чему в растворе увеличивается концентрация водородных ионов. Очевидно, что при количественном расчете изменения pH растворов



Фиг. 6. $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3 C = \frac{M}{100}$.

пентамина с нагреванием нужно к наблюденному pH прибавить еще величину смещения pH , измеренную при колориметрировании раствора HCl , имеющего тот же исходный pH , что и пентамин, и подвергнутого нагреванию в том же температурном интервале.

Эта последняя величина представляет собой ничто иное, как температурную поправку индикатора. Для метилрота она весьма невелика: в интервале от 20 до 80° отмечается видимое изменение pH от 5.5 до 5.8, т. е. на 0.3 pH . Согласно же Кольгофу, выраженное в pH изменение индикаторного показателя между 18 и 70° составляет 0.2 pH .

Принимая во внимание несовершенство методики измерения, согласие можно признать вполне удовлетворительным.

Поправки находились непосредственно по кривой, изображенной на фиг. 6. На ней даны: а) прямая, изображающая изменение с нагреванием pH растворов HCl , имевших исходный $pH = 5.5$ (при $t^{\circ} = 20^{\circ}$);¹ б) кривая для $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$.

Данные относительно температурного коэффициента кислотности растворов $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ сведены в табл. 14.

В первой графе таблицы даны измеренные величины pH раствора пентамина, во второй — величины графически найденной поправки (ΔpH растворов HCl), в третьей — исправленные величины pH , в четвертой — цифры $K = \frac{[H^+]^2}{C}$ и в пятой — процент ионов $[Pt5NH_3Cl]^{+++}$, находящихся в диссоциированном состоянии.

Таблица 14

$[Pt5NH_3Cl]Cl_3; C = \frac{M}{100} = 10^{-2}$; индикатор — метилпрот

t°	pH	ΔpH	Исправл. pH	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$	% диссоциир. ионов $[Pt5NH_3Cl]^{+++}$
10	5.6	+0.05	5.65	$0.5 \cdot 10^{-9}$	0.022
20	5.5	± 0	5.5	$1 \cdot 10^{-9}$	0.032
44	5.2	-0.13	5.07	$5.5 \cdot 10^{-9}$	0.085
50	5.0	-0.15	4.85	$2 \cdot 10^{-8}$	0.180

II. Платигексамиинхлорид $[Pt6NH_3]Cl_4$

Эта соль как и $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$, обладает определенно выраженными кислотными свойствами.

Уже при $C = \frac{M}{1000}$ и $t^{\circ} = 23^{\circ}$, $pH = 5.9$ (как с метилпротом, так и с бромкрезолпурпуром).

В этом случае также были поставлены контрольные опыты, имевшие целью выяснить степень устойчивости растворенного комплекса. Опыт показал, что если взять раствор гексамина $C = \frac{M}{500}$ или $C = \frac{M}{100}$, кипятить

¹ Для исходного $pH = 5.6$ при $t^{\circ} = 10^{\circ}$ получена также линейная зависимость изменения pH с температурой. Так как обе прямые, как в и случае $NaOH$ параллельны вторая прямая на чертеже не показана

его втечение нескольких минут и затем, охладив до комнатной температуры, добавить индикатора, то pH в точности совпадает с pH раствора, не подвергавшегося кипячению. Из этого следует, что в условиях опыта можно быть вполне уверенным в отсутствии каких бы то ни было процессов распада исследуемого аммиаката.

Зависимость pH растворов гексамина от разведения и от температуры дана в табл. 15 и 16.

Способы вычисления и обозначения совершенно те же, что и в случае $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$.

Таблица 15
 $[Pt6NH_3]Cl_4$; $t^\circ = 20^\circ$; индикатор — метилпрот¹

Концентр.	pH	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$	% диссоциир. ионов $[Pt6NH_3]^{+-----}$
$C = \frac{M}{159} = 0.63 \cdot 10^{-2}$	5.5	$1.63 \cdot 10^{-9}$	0.05
$C = \frac{M}{318} = 0.32 \cdot 10^{-2}$	5.6	$1.95 \cdot 10^{-9}$	0.08
$C = \frac{M}{636} = 0.16 \cdot 10^{-2}$	5.8	$1.58 \cdot 10^{-9}$	0.10
$C = \frac{M}{1272} = 0.08 \cdot 10^{-2}$	5.9	$1.99 \cdot 10^{-9}$	0.16

Таблица 16
 $[Pt6NH_3]Cl_4$; $C = \frac{M}{500}$; индикатор — метилпрот

t°	Видим. pH	ΔpH	Исправл. pH	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$	% диссоциир. ионов $[Pt6NH_3]^{+-----}$
20	5.8	0	5.8	$1.27 \cdot 10^{-9}$	0.079
30	5.7	-0.05	5.65	$2.5 \cdot 10^{-9}$	0.089
50	5.3	-0.15	5.15	$2.5 \cdot 10^{-8}$	0.143

Полученные результаты вполне характеризуют гексамин как кислоту, свидетельствуя о правильности сделанного одним из нас, на

¹ Так же, как и в случае $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$, приведенные в таблице данные не исправлены на концентрацию водородных ионов воды.

основании изучения спектров поглощения, вывода о том, что гексамин способен под действием щелочи претерпевать превращение по уравнению: $[Pt_6NH_3]Cl_4 + NaOH \rightarrow [Pt_5NH_3NH_2]Cl_3 + NaCl + H_2O$. К константе гексамина по абсолютной величине несколько больше, чем К пентамина $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$, так что, как кислота, гексамин немного сильнее. Как и в случае пентамина, отмечается независимость К от разведения, а также резкое возрастание ее с температурой.

Пользуясь уравнением изохоры Вант-Гоффа, мы пытались подойти к приблизительной оценке величины теплового эффекта амидореакции.

При этом, считаясь с величиной ошибки измерения (0.1 pH), мы брали для вычисления по возможности большие температурные интервалы.

Исходя из K_{20° и K_{50° , мы из уравнения

$$\frac{d\ln K}{dt} = \frac{Q}{Rt}$$

получаем для процесса $[Pt_6NH_3]^{++++} \rightleftharpoons [Pt_5NH_3NH_2]^{+++} + H^+$

$$Q = 18.9 \text{ Cal.}$$

Если взять K_{80° и K_{50° , то $Q = 22.5 \text{ Cal}$. В среднем, мы имеем, таким образом, $Q = 20.7 \text{ Cal}$.¹

Производя подобное же вычисление для пентамина, получаем в интервале $20-44^\circ$, $Q = 15.3 \text{ Cal}$; в интервале $10-50^\circ$, $Q = 16.8 \text{ Cal}$; а в интервале $10-44^\circ$, 14.1 Cal . В среднем, $Q = 15.4 \text{ Cal}$, т. е. величина того же порядка, что и у гексамина.

Принимая во внимание ошибку измерения, весьма сильно отражающуюся на результатах вычисления, мы не рискуем делать какие бы то ни было выводы из несколько отличающихся по абсолютной величине значений Q для $[Pt_6NH_3]Cl_4$ и $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$.

Итак, ориентировочной цифрой для теплоты присоединения иона водорода к амидогруппе, координативно связанной с атомом четырехвалентной платины, можно принять 18 калорий.

Интересно сопоставить эту цифру с величиной теплоты амидореакции, вычисляемой из температурного коэффициента константы гидратации амидов.

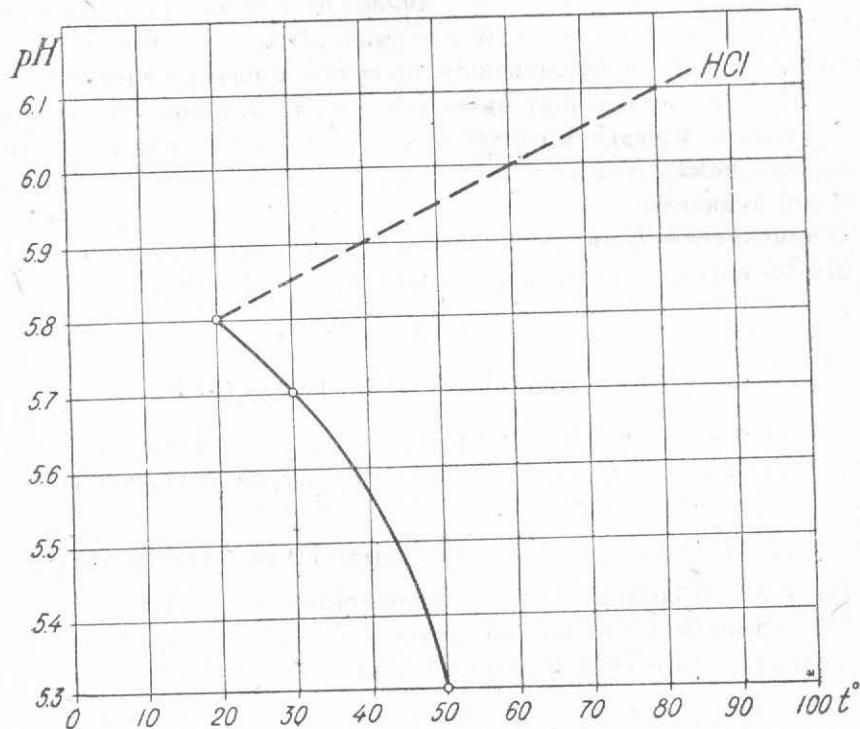
Так, в случае $[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$, для температурного интервала $24-50^\circ$, $Q = 9.16 \text{ Cal}$; для интервала $24-45^\circ$, $Q = 8.3 \text{ Cal}$; для интервала $3-55^\circ$, $Q = 6 \text{ Cal}$; для интервала $15-50^\circ$, $Q = 8.2 \text{ Cal}$.

¹ Если взять для вычисления K_{30° и K_{20° , то Q вычисляется равным 12.8 Cal, однако, в этом случае, благодаря близости значений pH для 20 и 30° , ошибка при вычислении Q может достигнуть 100%.

В случае $[Pt_3NH_3NH_3NO_2Cl]Cl$, в интервале $20-50^\circ$ имеем $Q=4.2$ Cal; в интервале $30-60^\circ$, $Q=5.1$ Cal; в интервале $20-60^\circ$, $Q=5.1$ Cal.

Для $[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$, в интервале $22-60^\circ$, $Q=6.8$ Cal; в интервале $22-40^\circ$, $Q=6.14$ Cal; наконец, для интервала $40-60^\circ$, Q вычисляется равным 7.4 Cal.

Для амидодиаминов $EnNO_2ClNH_2ClPt$ и $[EnNH_2ClNO_2ClPt]$ мы не вычисляли Q , принимая во внимание меньшую точность измерений.



Фиг. 7. $[Pt_6NH_3]Cl_4 C = \frac{M}{500}$.

Мы видим, таким образом, что величины теплового эффекта для реакции $[R-Pt-NH_2]^n + H^+ \rightleftharpoons [R-Pt\cdots NH_3]^{n+1}$, где R представляет собою символическое изображение совокупности остальных пяти заместителей внутренней сферы атома четырехвалентной платины, — изображает главную — побочную валентность, Q колеблется для разных представителей класса амидов в пределах 4—9 калорий, составляя в среднем 6.8 калорий.

Данные эти (повторяя, грубо ориентировочные) прекрасно гармонируют с представлением, что при нагревании растворов как амиакатов,

так и амидов четырехвалентной платины, мы имеем дело с одним и тем же процессом отщепления иона водорода от иона аммиаката, в результате чего получается ион амида:



В случае нагревания растворов аммиакатов, мы затрачиваем около 18 калорий на отрыв протона от комплексного иона, причем отделяющийся протон остается в растворе в виде свободного иона.

При нагревании же растворов амидов этот же самый процесс сопровождается обратным по знаку (экзотермическим) процессом соединения отщепляющихся от иона аммиаката протонов с имеющимися в избытке ионами OH^- , благодаря чему имеет место частичная компенсация теплового эффекта. В идеальном случае мы должны были бы иметь следующее соотношение между тепловыми эффектами в растворах амида и соответствующего аммиаката:

$$Q_{\text{аммиаката}} - Q_{\text{амида}} = 13.7 \text{ Cal} \text{ (теплота нейтрализации).}$$

$$\text{Мы же имеем, в среднем, } Q_{\text{аммиаката}} - Q_{\text{амида}} = 11.2 \text{ Cal.}$$

III. Платидихлоротетраминхлорид $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

Два тщательно очищенных препарата различного изготовления показали с бромтимолблau и с бромкрезолпурпуром совершенно одинаковый $p\text{H}$, а именно:

$$C = \frac{M}{1000}; t^\circ = 22^\circ, p\text{H} = 6.3 \text{ (pH воды} = 7.0 \text{ по бромтимолблau).}$$

Такой $p\text{H}$ наблюдается у свежеприготовленного раствора.

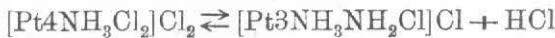
При длительном стоянии кислотность раствора заметно необратимо растет, очевидно за счет гидролиза по уравнению:



Раствор, тотчас по изготовлении имевший $p\text{H} = 6.3$, через четверо суток показал $p\text{H} = 5.2$ (метилпрот).

Ввиду текущего гидролитического процесса, мы не грели раствора тетрамина, ограничившись вышеприведенной цифрой.

В данном случае особенно интересно то, что, несмотря на способность к гидролизу, первичная кислотность меньше, чем у неподвергающихся гидролизу пентамина и гексамина. Если считать первоначальную кислотность свежеприготовленного раствора $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ обусловленной только лишь диссоциацией по уравнению:



в ионной форме соответственно: $[Pt4NH_3Cl_2]^{++} \rightleftharpoons [Pt3NH_3NH_2Cl_2]^{++} + H^+$,

то

$$K = \frac{[H^+]^2}{C} = 1.6 \cdot 10^{-10}.$$

Принимая во внимание вышеприведенные данные относительно гидролиза, нужно иметь в виду, что фактическая константа может быть несколько меньше вычисленной величины, но во всяком случае не больше.

IV. Родийгексаминхлорид $[Rh6NH_3]Cl_3$

pH растворов этого соединения представляет значительный интерес в связи с вопросами, затронутыми в последнем параграфе настоящей работы.

Измерение с бромтимолблау при $t^\circ = 20^\circ$ и $C = \frac{M}{200}$ дало $pH = 6.5$ (pH воды = 6.9).

При нагревании отмечается очень слабое обратимое подкисление.

Уравнение диссоциации: $[Rh6NH_3]Cl_3 \rightleftharpoons [Rh5NH_3NH_2]Cl_2 + HCl$ или $[Rh6NH_3]^{+++} \rightleftharpoons [Rh5NH_3NH_2]^{++} + H^+$,

$$K = \frac{[H^+]^2}{C} = 7.2 \cdot 10^{-12}.$$

V. Платигидроксонентаминхлорид $[Pt5NH_3OH]Cl_3H_2O$

Водный раствор этого соединения при $C = \frac{M}{100}$ и $t^\circ = 20^\circ$ имеет $pH = 6.6$ (pH употреблявшейся воды 6.8—7.0).

Эта цифра получена как с бромтимолблау, так и с бромкрезолпурпуром. При нагревании качественно отмечено обратимое подкисление. Соединение обладает очень слабо выраженными кислотными свойствами. Уравнение кислотной диссоциации:



а в ионной форме: $[Pt5NH_3OH]^{++} \rightleftharpoons [Pt4NH_3NH_2OH]^{++} + H^+$
 $K = 1.57 \cdot 10^{-12}.$ **

VI. Платидигидроксотетраминхлорид $[Pt4NH_3(OH)_2]Cl_2$

$C = \frac{M}{400}$; $t^\circ = 20^\circ$; $pH = 6.8$ (бромтимолблау), pH воды = 6.9 (по бромтимолблау).

* В данном случае учтена поправка на водородные ионы воды, ибо концентрация их составляет с 20% всего числа H^+ -ионов.

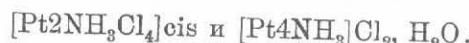
** Эта цифра также исправлена учетом $[H^+]$ воды.

*** Цифра исправлена учетом $[H^+]$ воды.

Соединение практически нейтрально.

Все же замечено, что при всыпании $[Pt_4NH_3(OH)_2]Cl_2$ в воду, окрашенную бромтимолблау, наблюдается некоторое посинение, указывающее на чрезвычайно слабо выраженные основные свойства дигидроксокетратамина. Эта ничтожная щелочность очень быстро устраняется при взбалтывании за счет растворения следов CO_2 .

В дополнение к приведенному материалу надлежит указать, что нами были поставлены качественные опыты по определению pH растворов



Добавление указанных солей к нейтральной воде, окрашенной бромтимолблау, не дало сколько-нибудь ощутимого изменения окраски из чего мы и заключили, что соли эти показывают нейтральную реакцию.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Произведенные измерения прежде всего позволяют охарактеризовать изученные амиды как основания. Сводка данных приведена в табл. 17.

Таблица 17

Ф о р м у л а	pH при $C = \frac{M}{500}$	$K = \frac{[OH^-]}{C}$
$[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$. . .	9.1	$0.6 \cdot 10^{-2}$
$[Pt_8NH_3NH_2NO_2Cl]Cl$.	9.5	$1.3 \cdot 10^{-2}$
$[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$. .	10.2	$6.8 \cdot 10^{-2}$
$[EnNO_2ClNH_2ClPt]$. .	9.8	$2.5 \cdot 10^{-2}$
$[EnNH_2ClNO_2ClPt]$. .	9.8	$2.5 \cdot 10^{-2}$

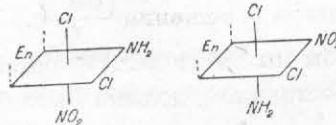
По силе основной функции изученные пять амидов располагаются в следующий ряд: наиболее сильными основаниями оказываются три амидодиамина, затем следует амидотриамин и, наконец, наиболее слабым оказывается амидотетрамин. Среди трех диаминов несколько сильнее других оказывается $[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$. Два других диамина представляют собой геометрические изомеры (фиг. 8). Из табл. 17 можно видеть, что в данном случае геометрическая изомерия не оказывает влияния на основные свойства. Наглядности ради, мы сопоставили полученные для амидов платины данные с величинами pH водных растворов ряда обычных оснований, взятых в той же концентрации.

В частности для NH_3 при $C = \frac{M}{500}$ и $t^\circ = 18^\circ$, $p\text{H} = 10.25$.

Для пиридина при $C = \frac{M}{500}$ и $t^\circ = 18^\circ$, $p\text{H} = 8.25$, а для анилина при тех же условиях $p\text{H} = 7.95$.

Таким образом, амид $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$ по силе практически равен амиаку, остальные два диамина к нему также очень близки.

Все без исключения исследованные амиды, как основания, значительно сильнее пиридина, не говоря уже об анилине.



Фиг. 8.

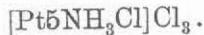
Основные свойства всех амидов, согласно вышесказанному, обусловлены способностью ионов или (в случае диаминов) молекул амида присоединять ионы водорода, освобождая известное количество свободных ионов гидроксила.

В случае амидохлортетрамина $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ мы можем с уверенностью утверждать, что это соединение является слабым основанием не в силу незначительной степени диссоциации основной соли

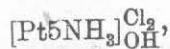


но лишь благодаря тому, что относительно небольшая доля (порядка 0.6%) всего количества растворенных ионов амида присоединила к себе ионы H^+ . Большая же часть амида находится в растворе в неизмененной (ангидридной) форме.

Помимо постоянства выражения $K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$ при разных разведениях и вышеприведенных данных измерения молекулярной электропроводности, подобный взгляд находит поддержку в результатах изучения спектров поглощения растворов $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{Cl_2}_{OH}$, произведенного ранее одним из нас.¹ Дело в том, что спектр поглощения раствора $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ резко отличается от спектра поглощения



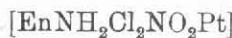
Если бы растворение в воде $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ сопровождалось его гидратацией с образованием мало диссоциированной основной соли



¹ A. A. Grünberg. Zeitschr. f. anorg. Chem., 138, 1924, 333.

то эта разница в окраске растворов была бы совершенно непонятна. Данные спектрохимии комплексных соединений свидетельствуют о том, что при сохранении неизменного состава и строения комплексного катиона, некомплексные анионы только в том случае оказывают заметное влияние на спектр, если они сами по себе обладают характерной окраской (в широком смысле слова). Что касается сделанного нами допущения относительно полноты диссоциации гидратированной части амида, то это допущение оправдывается на опыте как характером изменения μ с разведением, так и постоянством отношения $\frac{[\text{OH}^-]}{C}$.

Заметим, что, если бы мы имели дело с постепенно диссоциирующим слабым основанием, то постоянной должна была бы быть константа Остwalda $K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$, что не имеет места. Практическую независимость $K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$ от разведения мы встречаем также у амида $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$. У амидотриамина, также у геометрически изомерных амидодиаминов состава



$$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$$

с разведением несколько растет, что, может быть, объясняется неполнотой диссоциации гидратированной части комплекса. Вероятно, что если бы было возможно исследовать более концентрированные растворы амидов, то зависимость от разведения сказалась бы гораздо сильнее.

Основные свойства всех изученных амидов заметно уменьшаются с повышением температуры. Данные, относящиеся к амидохлортетрамину, показывают, что при повышении температуры на 50°

$$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$$

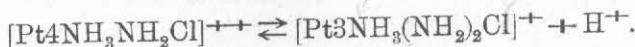
убывает в 5 раз. Такого же порядка изменение K отмечается и у других амидов. Эффект подкисления растворов амидов при нагревании может быть выражен либо молекулярным уравнением дегидратации основной соли: $[\text{R}-\text{Pt}\cdots\text{NH}_3]^{X_n}_{\text{OH}} \rightleftharpoons [\text{R}-\text{Pt}-\text{NH}_2]^{X_n} + \text{H}_2\text{O}$, либо ионным уравнением: $[\text{R}-\text{Pt}\cdots\text{NH}_3]^n \rightleftharpoons [\text{R}-\text{Pt}-\text{NH}_2]^{n-1} + \text{H}^+$.

Вторая точка зрения более плодотворна, ибо она позволяет непосредственно предсказать как наличие кислотных свойств у амиакатов четырехвалентной платины, так и подкисление их водных растворов при нагревании.

Из вышеизложенного уже известно, что оба указанных явления оправдываются на опыте.

Теплота дегидратации амидов примерно составляет около семи калорий.

Для полной характеристики амидов нужно упомянуть также о том, что они обладают в некоторой степени кислотными свойствами за счет отщепления водорода от остальных молекул NH_3 или аминов. Так, например, для амидохлортетрамина может иметь место диссоциация по схеме:



Однако, повидимому, степень диссоциации по этому типу исчезающе мала. Ее можно вызвать к жизни только применяя очень концентрированные растворы едких щелочей.¹

Переходя к аммиакатам четырехвалентной платины, мы прежде всего должны еще раз констатировать, что они обладают кислотными свойствами. По силе они располагаются в такой ряд: гексамин > пентамин > тетрамин > диамин. Разница между кислотностью гексамина и пентамина очень невелика (почти не выходит за пределы ошибки опыта). Тетрамин уже заметно слабее, цисдиамин практически нейтрален (см. стр. 148).

Данные, характеризующие кислотные свойства платинаммиакатов, сопоставлены в табл. 18.

Таблица 18

Ф о р м у л а	$p\text{H}$ при $C = \frac{M}{1000}$	$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$
$[\text{Pt}_6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$	5.9	$1.7 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}_5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$	6.0—6.1	$1.1 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	6.3	$1.6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{Cl}_4]$	Нейтр.	

В таблице приведены цифры для $C = \frac{M}{1000}$ для того, чтобы иметь возможность сравнить кислотность всех аммиакатов состава $\text{PtCl}_4^n\text{NH}_3$, два из которых очень трудно растворимы.

¹ Ср. Л. А. Чугаев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 4, 1926, 40.

Как и в случае оснований, сопоставим кислотность амиакатов с обычными кислотами. Так, например, раствор

$\frac{M}{1000}$ — борной кислоты имеет $pH = 6.13$

$\frac{M}{1000}$ — угольной кислоты „ $pH = 4.76$

$\frac{M}{1000}$ — фенола „ $pH = 6.5^*$ при $t^\circ = 18^\circ$

Таким образом, гексамин и пентамин оказываются кислотами порядка борной кислоты. Фенол, как кислота, слабее всех амиакатов, включая даже тетрамин $[Pt_4NH_3Cl_2]Cl_2$.

Мы считаем необходимым еще раз оговорить, что полученные величины pH , по крайней мере для гексамина и пентамина, совершенно не связаны (для первого из них даже не могут быть связываемы) с гидролизом внутрисферного хлора. Этот последний процесс заметным образом оказывается только в случае тетрамина (см. стр. 148):

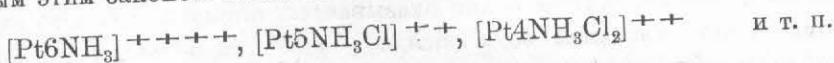
Кислотные свойства амиакатов четырехвалентной платины,ющие, как только что было упомянуто, быть предсказанными на основании эффекта подкисления растворов амидов при повышении температуры, могут на первый взгляд показаться парадоксальными.

Действительно, привыкли думать, что NH_3 обладает основными свойствами и что накопление во внутренней сфере комплекса молекул NH_3 должно скорее способствовать возрастанию основных свойств комплексной молекулы. Наши же данные говорят об обратном: с увеличением числа молекул NH_3 во внутренней сфере амиаката четырехвалентной платины отмечается нарастание кислотных свойств. Объяснение этого факта заключается в том, что амиак сам по себе отнюдь не основание. Основными свойствами обладает водный раствор амиака, благодаря содержанию в нем свободных ионов OH^- , получившихся за счет связывания частью молекул NH_3 некоторого количества H^+ ионов. При этом образуется ион NH_4^+ , являющийся аналогом сложных платиаминов. Амиак же, связанный в комплексе, вообще говоря, не может соединяться с водой и поэтому не обладает основными свойствами. В этом случае на передний план выступает его природа как водородистого соединения, до некоторой степени способного функционировать в качестве кислоты. Об обстоятельствах, способствующих проявлению и росту степени диссоциации NH_3 как кислоты, будет итти речь ниже.

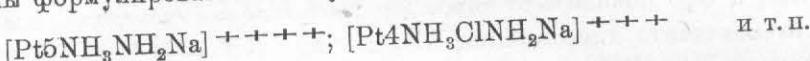
* Кольтгоф. Применение цветных индикаторов, 28. Величины Рп для $C = \frac{M}{1000}$

вычислены с помощью ур-ия: $pH = \frac{1}{2} pHA - \frac{1}{2} \lg C$.

Соединения $[Pt_6NH_3]Cl_4$, $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ и т. п. представляют собой, с одной стороны, соли оснований $(Pt_6NH_3)(OH)_4$; $[Pt_5NH_3Cl](OH)_3$, с другой стороны — слабые кислоты. Выше (стр. 146) уже было обращено внимание на то обстоятельство, что, как соли, они являются сильными электролитами, не подчиняющимися закону разведения Оствальда, между тем как в качестве слабых кислот они удовлетворяют требованиям, налагаемым этим законом. Кислотами собственно являются ионы



Если оставаться на почве классического определения соли как продукта замещения водорода кислоты металлом, то соли этих кислот должны формулироваться следующим образом:



Принимая во внимание доказанную возможность существования комплексов с молекулой соли, находящейся во внутренней сфере (напр., типа $[Pt_2NH_3SCN(SCN\bar{A}g)]NO_3$, также соль Вильма), нельзя отрицать принципиальную возможность существования подобных соединений, но все же трудно рассчитывать получить именно данные соединения, содержащие координированную молекулу амида натрия. Крайне слабо выраженная у Na тенденция становится во внутреннюю сферу комплексов, а также условия растворимости определяют практически полный распад гипотетической молекулы $[Pt_4NH_3Cl(NH_2Na)]Cl_3$ по уравнению: $[Pt_4NH_3Cl(NH_2Na)]Cl_3 \rightarrow [Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2 + NaCl$. Ионы типа $[Pt_6NH_3]^{++++}$ и $[Pt_5NH_3Cl]^{++}$ являются совершенными аналогами аквоионов типа: $[Co_5NH_3H_2O]^{++++}$, $[Co_4NH_3(H_2O)_2]^{+++}$, $[Al_6H_2O]^{+++}$, $[Fe_6H_2O]^{+++}$ и т. д., недавно количественно изученных Бренстедом и Фольквартцем.¹ Разница только в том, что в одном случае протоны отщепляются от молекул H_2O , в другом — от молекул NH_3 . Как мы сейчас увидим, оказывается даже возможным установить количественное соотношение между степенями диссоциации комплексно связанных NH_3 и H_2O .

Соотношение это устанавливается следующим образом. У нас имеются данные относительно кислотной диссоциации иона $[Rh_6NH_3]^{+++}$ по уравнению: $[Rh_6NH_3]^{+++} \rightleftharpoons [Rh_5NH_3NH_2]^{++} + H^+ K = 7.2 \cdot 10^{-12}$.

Из этих соотношений видно, что ион $[Rh_6NH_3]^{+++}$ является ультраслабой кислотой порядка третьей ступени диссоциации H_3PO_4 (10^{-12}).

С другой стороны, среди восьми аквокатионов кобальта алюминия, хрома и железа, изученных Бренстедом и Фольквартцем,² имеется также аквопентаминродийкатион $[Rh_5NH_3H_2O]^{+++}$.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 134, 1928, 97.

² Brönsted u. Volquartz. Zeitschr. f. phys. Chem., 134, 1928, 97.

Для диссоциации этого катиона по уравнению: $[Rh5NH_3H_2O] \rightleftharpoons [Rh5NH_3OH]^+ + H^-$ Бренстед и Фольквартц дают $K = 5.36 \cdot 10^{-7}$. (Величина эта, найденная методом катализа диазоуксусного эфира, относится $kC = \frac{M}{1000}$ и $t^\circ = 15^\circ$).

Пренебрегая ничтожной поправкой на водородные ионы, отщепляемые за счет внутрисферного NH_3 , мы находим, что соотношение констант гексамина и аквопентамина родия оказывается порядка 10^5 . Это значит, что комплексно связанная вода обладает в 10^5 раз большей константой диссоциации чем комплексно связанный аммиак.

Соотношение это дает нам ключ к пониманию целого ряда явлений. Прежде всего, допуская в первом приближении, что свободные молекулы NH_3 и H_2O показывают такое же соотношение констант, мы получим, что константа диссоциации NH_3 по типу $NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2$ должна быть порядка 10^{-19} .

Это вполне объясняет нам отсутствие данных по распаду NH_3 по указанному типу в водном растворе. С другой стороны, вычисленная нами константа диссоциации NH_3 находится в согласии с данными К. Фреденгагена, найденными при изучении концентрационных цепей в жидким NH_3 .

По К. Фреденгагену,¹ константа диссоциации NH_3 , составляет при $-70^\circ 1.35 \cdot 10^{-22}$.

Переходя затем к комплексам, мы можем совершенно отчетливо представить себе причину давно известной неустойчивости аквосолей четырехвалентной платины, имеющих тенденцию переходить в гидроксокомплексы. Если только предположить, что найденное на примере родия соотношение констант диссоциации H_2O и NH_3 сохраняется также для случая Pt^{IV} (это, конечно, может быть только приблизительно верно), то из выражения:

$$\frac{K_{\text{акво}}}{K_{\text{амино}}} = 10^5, \text{ где } K = \frac{[H^+]^2}{C}$$

следует

$$\frac{[H^+]^2_{\text{акво}}}{[H^+]^2_{\text{амино}}} = 10^5.$$

Обозначая измеряемую общую концентрацию водородных ионов в растворе аммиаката и аквосоли через H_1 и H_2 , концентрацию H^- -ионов отщепляемых комплексом, соответственно через H_{Am} и H_{Aq} , концентрацию H^- -ионов воды через H_o , имеем:

$$H_1 = H_{Am} + H_o; \quad pH = -\lg(H_{Am} + H_o)$$

$$H_2 = H_{Aq} + H_o; \quad pH_2 = -\lg(H_{Aq} + H_o)$$

¹ K. Fredenbagen. Zeitschr. f. phys. Chem., 134, 1928, 83.

Следовательно,

$$H_{Am} = 10^{-pH_1} - H_o$$

$$H_{Aq} = 10^{-pH_2} - H_o,$$

а

$$\frac{H_{Am}}{H_{Aq}} = \frac{10^{-pH_1} - H_o}{10^{-pH_2} - H_o} = 10^{-2.5}$$

Для тех случаев, когда концентрацией водородных ионов воды можно пренебречь сравнительно с H_{Am} и H_{Aq} , только что написанное выражение может быть заменено более простым: $pH_1 - pH_2 = 2.5$.

Таким образом, если $\frac{M}{1000}$ раствор $[Pt6NH_3]Cl_4$ имеет, при $t^{\circ} = 22^{\circ}$, $pH = 5.4$, то раствор предполагаемого $[Pt5NH_3H_2O]Cl_4$ должен в тех же условиях показывать $pH = 5.4 - 2.5 = 2.9$ т. е. весьма сильно кислую реакцию.

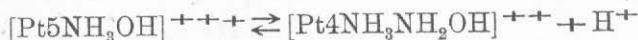
Для сравнения достаточно указать, что $pH \frac{M}{100}$ соляной кислоты равен 2.0. Подсчитывая примерное соотношение между гидроксо- и аквоформой, мы получаем, что процент диссоциированных ионов $[Pt5NH_3H_2O]^{++++}$ при той же концентрации и температуре должен быть примерно в $10^{2.5}$ раза больше, чем процент диссоциированных ионов $[Pt6NH_3]^{+++++}$. Считая, что при $C = \frac{M}{100}$ диссоциировано всего 0.05% наличного числа ионов $[Pt6NH_3]^{+++++}$, мы для $[Pt5NH_3H_2O]^{+++++}$ получаем около 16% гидроксоформы (а следовательно и свободной кислоты). С увеличением разведения распад аквосоли будет сильно расти, так что для $C = \frac{M}{636}$ диссоциировано будет уже выше 30% всей аквосоли.

С другой стороны, если комплексно связанный вода дает, примерно в 316 раз более высокую концентрацию H^+ ионов, чем комплексно связанный аммиак, то становится понятной разница в основных свойствах амидо- и гидроксокатионов четырехвалентной платины. В то время как наличие в составе комплексного катиона NH_2 группы влечет за собой появление резко выраженных основных свойств, присутствие гидроксо-группы подобного эффекта не производит, как показывает измерение pH водных растворов $[Pt5NH_3OH]Cl_3$ и $[Pt4NH_3(OH)_2]Cl_2$. Первое из этих соединений показывает очень слабо кислую реакцию

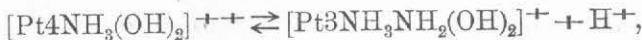
$$(pH = 6.6 \text{ при } C = \frac{M}{100}),$$

между тем как второе практически нейтрально.

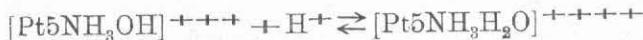
Оба эти соединения представляют собой интересный пример внутрисферных амфолитов. Кислотные свойства их обусловлены наличием равновесия:



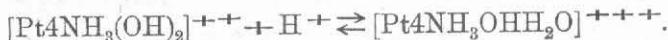
или



а основные — наличием равновесий:



и соответственно:



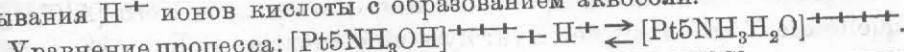
У гидроксопентамина преобладает кислотная функция, что обусловлено тем обстоятельством, что, с одной стороны, пентамин является более сильной кислотой, чем тетрамии (см. данные относительно хлоридов), а с другой — тем, что он содержит только одну гидроксильную группу.

У тетрамина же кислотная функция выражена слабо: все водородные ионы, отщепляемые NH_3 , захватываются гидроксогруппами, в результате чего получается полная нейтрализация. Вышеупомянутое соотношение дает нам возможность примерно вычислить, какова была бы щелочность, вызванная растворением в нейтральной воде катиона, содержащего гидроксогруппу и не отщепляющего водорода от внутрисферных молекул NH_3 , $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{+}\text{Cl}_2$, фиксируя водородные ионы, образует около 1% иона $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$. Если бы мы вместо $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{+}\text{Cl}_2$ имели $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{OHC}]^{+}\text{Cl}_2$ (хлорогидроксопентамин), то в $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{H}_2\text{OCl}]^{+}\text{Cl}_2\text{OH}$ должно было бы перейти всего лишь 0.003%, что соответствовало бы появлению в свободном состоянии около 10^{-7} (OH^-)-ионов, т. е. практически в водном растворе $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{OHC}]^{+}\text{Cl}_2$ не фиксировал бы водородных ионов.¹

То же самое может быть отнесено и к гидроксопентамину. Поэтому,казалось бы, как хлорогидроксопентамин $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{ClOH}]^{+}\text{Cl}_2$, так и гидроксопентамин должны были бы проявлять только кислотные свойства, обусловленные отщеплением водорода от NH_3 . В случае пентамина кислотность должна была быть выражена более сильно. Однако, не следует упускать из вида, что если в чистом водном растворе щелочные свойства $[\text{R}-\text{Pt}-\text{OH}]^n$ практически не проявляются, то в кислых растворах положение уже

¹ Стого говоря, следовало бы, не делая допущения о применимости вышеуказанного соотношения к растворам амидо- и гидроксооснований, установить соотношение констант сходственno построенных оснований экспериментально, как это сделано для кислот на примере соединений родия. Соответствующие опыты ведутся в настоящее время.

иное. Специально поставленный опыт показал, что если к слабо кислому ($pH = 4.5$) раствору HCl добавить несколько кристаллов твердого $[Pt_5NH_3OH]Cl_3$, то растворение его влечет за собой вполне определенное уменьшение кислотности (подщелачивание) раствора за счет частичного связывания H^+ ионов кислоты с образованием аквосоли.



Между тем, когда мы растворяем в воде $[Pt_5NH_3OH]Cl_3$, то за счет диссоциации по уравнению: $[Pt_5NH_3OH]^{++++} \rightleftharpoons [Pt_4NH_3NH_2OH]^{++} + H^+$ и получается слабокислый раствор (pH порядка 5.5), причем часть водородных ионов и связывается комплексно связанный гидроксильной группой.

Количественные опыты по изучению равновесия $[Pt_5NH_3OH]^{++++} \rightleftharpoons [Pt_4NH_3NH_2OH]^{++} + H^+$ и $[Pt_5NH_3OH]^{++++} + H^+ \rightleftharpoons [Pt_5NH_3H_2O]^{++++}$ и по нахождению изоэлектрической точки гидроксопентамина производятся в настоящее время.

В случае растворения в слабой соляной кислоте дигидроксотетрамина $[Pt_4NH_3(OH)_2]Cl_2$ наблюдается уже весьма резкое подщелачивание, очевидно, связанное с образованием описанной Вернером аквосоли состава $[Pt_4NH_3OHNH_2O]Cl_3$.

Описанные явления представляются интересным сопоставить с данными по изучению спектров поглощения аммиакатов и гидроксоаммиакатов четырехвалентной платины в присутствии и отсутствии щелочи. Сравнение показывает, что существование равновесий описываемого типа подтверждается двумя независимыми методами.

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОКОСО-АМИДО- И Т. П. РЕАКЦИЙ, ВЫРАЖАЮЩИХСЯ В ОТШЕПЛЕНИИ ПРОТОНА ОТ КООРДИНАТИВНО СВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛ

Уже несколько лет тому назад один из нас пришел к заключению, что целый ряд процессов, а именно реакций отщепления иона водорода от аквосолей, аммиакатов, некоторых аминатов (в частности производных метиламина и гидроксилиамина), а также диоксиминов, может быть рассматриваем, как частные случаи совершенно общего явления, которое может быть выражено схематическим уравнением:

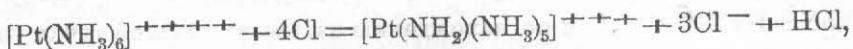


Основная причина, обусловливающая реакции этого рода, повидимому, одна и та же во всех случаях. Она, скорее всего, должна быть, в согласии с теорией Косселя, сведена на электростатическое отталкивание ионов водорода положительным зарядом центрального атома комплекса. Мы должны здесь же указать, что уже в 1916 г. Коссель¹ в своей

¹ Ann. Phys., 4, 49, 1916, 229.

известной работе объяснил открытое Пфейффером и Вернером отщепление водорода от аквосолей с точки зрения развитой им электростатической теории. Внимательно просматривая эту работу, мы нашли там также и предсказание амидореакции. Действительно, на стр. 323 Коссель пишет:

„Schon bei dem Komplex mit nur dreiwertigem Kern $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ spielte die Möglichkeit der Hydrolyse eine wichtige Rolle, — es taucht die Frage auf, ob Ähnliches nicht bei dem ganz analog gebauten Ammoniakan-lagerungsprodukt $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ sich äussert. Da der Vorgang mit dem Bau des Wassermoleküls in Zusammenhang gebracht wurde, ist zu erwarten, dass auch die Wasserstoffe des nach demselben allgemeinen Typ gebauten Ammoniaks sich im angelagerten NH_3 leichter ablösbar zeigen. Beim vierwertigen Platin ist aber nichts bekannt, was einer Reaktion



die der Hydrolyse ähnlich wäre — indem eine Amidogruppe sinngemäss die Rolle des Hydroxyls spielte — entspräche“, а в подстрочном примечании на стр. 340 написано: „Wir haben die Möglichkeit von Zwischenformen zwischen Ammin- und Amidosalzen ebenso offen zu halten, wie die Existenz von zwischen Aquo- und Hydroxosalzen liegenden schon nachgewiesen ist“. Итак, теория позволяет предвидеть эффект отщепления H^+ от комплексно связанного амиака. Помимо этого обстоятельства, в пользу электростатической теории говорит и сопоставление опытных фактов, которое мы сейчас произведем.

Прежде всего водороды амиака менее склонны к диссоциации, чем водороды воды. Поэтому для их лабилизации требуется воздействие более высокого заряда центрального атома, нежели для лабилизации водородов комплексно связанной воды. Естественно поэтому, что если для осуществления гидроксореакции оказывается достаточным воздействие трехвалентного центрального атома (кобальта, хрома, родия, трехвалентного иридия, алюминия), то для осуществления в заметной степени амидореакции требуется участие более высокого центрального заряда.

Наше данные показывают на примере гексамина родия, что амидореакция у катионов с трехвалентным центральным атомом выражена крайне слабо. По данным Бренстеда и Фольквартца,¹ константы диссоциации аквопентаминов родия и кобальта чрезвычайно близки по величине. Для $[Rh(NH_3)_5H_2O]^{+++}$ они дают $K = 5 \cdot 36 \cdot 10^{-7}$ ($t^\circ = 15^\circ; C = 0.01 \text{ Mol}$), а для $[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++} K = 7.0 \cdot 10^{-7}$ при тех же условиях концентрации и температуры. Это дает нам право заключить, что и амидореакция у лутеосоли кобальта должна быть того же порядка, что и у лутеосоли

¹ Brönsted u. Volquartz, I. c

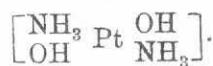
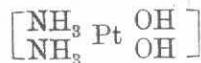
родия, т. е. около $7.0 \cdot 10^{-12}$, чем и объясняется то, что Вернер, работавший с лакмусом, обозначает реакцию этой соли как нейтральную.

С другой стороны, с точки зрения электростатической теории, степень диссоциации воды, координированной при атоме четырехвалентной платины, должна быть гораздо сильнее, чем в случае аквасолей кобальта, хрома и родия, как это и имеет место на самом деле. Выше нами были приведены данные приблизительных расчетов относительной кислотности амиакатов и аквасолей платины, с одной стороны, родия — с другой. Расчеты эти на основании данных Бренстеда и Фольквартца могут быть целиком перенесены с соединений родия на аналогичные соединения кобальта.

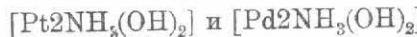
Совершенно так же из электростатической теории вытекает, что гидроксосоли, являющиеся в случае трехвалентных центральных атомов довольно сильными основаниями, должны, в случае четырехвалентных атомов, при прочих равных условиях, почти совершенно не показывать основных свойств. Как было показано выше, все эти требования вполне оправдываются на опыте.

Далее амидосоли платины, сильные основания порядка NH_3 , амидосоли кобальта и родия (если бы их удалось выделить), дали бы примерно в $10^{2.5}$ раз более высокую концентрацию свободных гидроксильных ионов, т. е. $p\text{H}$ таких растворов был бы порядка $p\text{H}$ растворов едких щелочей.

Только с рассмотренной точки зрения становятся понятными основные свойства классических „оснований“ Пейроне и второго основания Рейзе, производящихся от двухвалентной платины, а именно



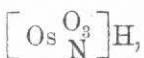
Соединения эти содержат комплексно связанный гидроксил и поэтому не могли бы давать сколько-нибудь ярко выраженную щелочную реакцию. Между тем, по литературным данным, соединения



представляют собой сильные основания, жадно поглощающие из воздуха углекислоту и вытесняющие аммиак из аммонийных солей. Это вполне понятно, если принять наличие равновесий типа $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{OH})_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}2\text{NH}_32\text{H}_2\text{O}](\text{OH})_2$.

Принимая во внимание двухвалентность платины в этих соединениях, согласно электростатической теории* следует ожидать, что константа подобных равновесий будет сдвинута вправо много сильнее, нежели это имеет место для четырехвалентной платины.

Опыт показывает, что аммиачные соединения двухвалентной платины не дают амидореакции. Этот сам по себе очень интересный экспериментальный факт непосредственно вытекает из электростатической теории, ибо если уже трехвалентные атомы дают зачаточную форму амидореакции, то двухвалентные в тех же условиях не должны давать никакой. Эффект высокого центрального заряда особенно ярко выступает на примере осмиамовой кислоты



где восьмивалентный осмий совершенно оголяет аммиачный азот, сгоняя с него все три водорода. Повышение кислотности в результате комплексообразования должно определяться, разумеется, не только зарядом, но и степенью диссоциации координированной молекулы RH по типу $\text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}^+$. Мы в данном случае подразумеваем степень диссоциации молекулы, взятой в свободном состоянии. Это значит, что при прочих равных условиях (разумеется, при разных центральных атомах это равенство условий может быть только грубо приближенным) большей константой диссоциации будет обладать та комплексная кислота, в состав которой входит координированная молекула, наиболее диссоциированная уже в свободном состоянии.

Так, например, при прочих равных условиях (одинаковый центральный заряд, одинаковое расстояние от центра атома до отщепляемого водорода) вода дает большую кислотность, чем NH_3 , а например ион HC_2O_4^- , обладающий собственной константой диссоциации порядка 10^{-5} , — гораздо большую кислотность, чем H_2O . Этим и объясняется, что для увеличения степени диссоциации биоксалатиона оказывается достаточным заряд атома двухвалентной платины, как и показано было одним из нас.¹

Кроме влияния центрального заряда и степени диссоциации координированной молекулы, которые мы, с добавкой еще некоторых факторов, упомянутых на стр. 160, объединим под именем эффеクта Косселя, есть еще один фактор, определяющий кислотность ионов-кислот. Этот фактор, значение которого было в применении к аквоионам выдвинуто Бьеерумом и, особенно, Бренстедом, заключается в величине заряда иона, отщепляющего водород. Если мы, например, имеем аквокатион, несущий три заряда, то, отщепляя 1 протон, перейдем к гидроксокатиону, несущему два заряда.

Обратное присоединение водорода к этому гидроксокатиону будет затруднено отталкивающим влиянием оставшихся двух положительных

¹ См. стр. 112.

зарядов. Поэтому, чем выше положительный заряд аквоиона, тем сильнее должны быть выражены его кислотные свойства. Так, Бренстед дает для



величину порядка 1.10^{-4} (при 17°).

Между тем константа дихлоротраквохромионона $[\text{Cr4H}_2\text{OCl}_2]^+$ составляет при $25^\circ 4.10^{-6}$.¹ Ион этот поэтому представляет собой значительно более слабую кислоту, нежели гексаквохромион, хотя он и содержит два электроотрицательных атома хлора. Это обстоятельство объясняется тем, что данный ион несет всего один положительный заряд, а гексаквохромион несет три.

Если рассмотреть с точки зрения этого эффекта полученные нами результаты, то станет совершенно понятным, почему гексамин представляет несколько более сильную кислоту, чем пентамин, этот последний — чем тетрамин, и т. д.

Действительно, при диссоциации $[\text{Pt6NH}_3]^{++++}$ по уравнению



отталкивающая H^+ -ион сила будет пропорциональна $3e^2$,^{*} в случае диссоциации $[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]^{+++} \rightleftharpoons [\text{Pt4NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{++} + \text{H}^+ - 2e^2$, а при диссоциации $[\text{Pt4NH}_3\text{Cl}_2]^{++} - 1e^2$. Что же касается $[\text{Pt3NH}_3\text{Cl}_3]^+$, то здесь не должно быть эффекта Бренстеда, а в случае диамина эффект отталкивания должен замениться эффектом притяжения.

Если принять в первом приближении, что эффект Косселя (сила, изгоняющая водород NH_3 из внутренней сферы) будет одинаков во всех случаях, а также, что каждый из упомянутых комплексов может отщепить только 1 H^+ (пренебречь статистическим эффектом), то концентрации водородных ионов в растворах всех упомянутых комплексов при одной и той же концентрации и температуре должны определяться только эффектом Бъеррума-Бренстеда, т. е. чисто кулоновским отталкиванием иона H^+ и иона комплекса. В этом случае должны иметь место также соотношения.

$$\text{pH пентамина} - \text{pH гексамина} = \lg 3 - \lg 2 = 0.48 - 0.30 = 0.18; \text{ найдено } 0.15$$

$$\text{pH тетрамина} - \text{pH пентамина} = \lg 2 - \lg 1 = 0.3; \text{ найдено } 0.25$$

$$\text{pH тетрамина} - \text{pH гексамина} = \lg 3 - \lg 1 = 0.48; \text{ найдено } 0.48^{**}$$

Такие же соотношения должны наблюдаться и на амидах: сила, препятствующая присоединению иона H^+ к иону амида, будет в случае

¹ Bjerrum. Ergebni. d. exakt. Naturwissenschaft., Berlin, 1927; Brönsted u. Volquartz, I. c.

* e — заряд электрона.

** Найденные цифры относятся к растворам концентрации $C = \frac{M}{1000}$; $t^\circ = 22^\circ$.

амидотетрамина пропорциональна $2e^2$, в случае амидоитриамина пропорциональна $1e^2$, а в случае амидодиаминов электростатический эффект Бъеррума-Бренстеда вообще отсутствует, благодаря нулевому заряду молекулы амида.

Действительно, pH амидотриамина — pH амидотетрамина должен быть равен $\lg 2 - \lg 1 = 0.3$, а на самом деле (при $C = \frac{M}{500}$ и $t^\circ = 22^\circ$) $\Delta pH = 0.4$.

Все приведенные данные находятся в удовлетворительном согласии с электростатической схемой Косселя-Бренстеда. Этот факт даже возбуждает удивление, если принять во внимание сложность явления и примитивность схемы. В процессе работы мы полагали, что влияние природы субституентов внутренней сферы комплекса скажется более резко и сможет по величине конкурировать с влиянием эффекта Бренстеда, а иногда и перекрывать его.

Все же пока определенное влияние природы заместителей внутренней сферы сказалось только в случае амидодиамина $[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$, представляющего собой более сильное основание, чем два других амидодиамина. Возрастание основных свойств связано здесь с увеличением числа комплексно связанных нитрогрупп, которым, по прежним возарениям, приписывалось ацидифицирующее влияние.¹

Дальнейшие исследования покажут, в какой мере влияние состава и строения комплексного катиона сказываются на его кислотных или основных свойствах, иными словами — окажется ли влияние заряда центрального атома и координационного типа первенствующим, или же влияние природы и типа связи внутрисферных заместителей сможет с ним успешно конкурировать.

Если даже случится последнее (что вполне мыслимо), то это отнюдь не является аргументом против электростатической теории, ибо даже при самой элементарной (и, возможно, не всегда допустимой) форме ее применения (тип Кулоновского взаимодействия) сила, вызывающая отщепление протона, должна быть прямопропорциональна произведению зарядов и обратнопропорциональна Dr^2 . Этот последний фактор (особенно r , т. е. расстояние между центральным зарядом и отщепляемым водородом) должен играть очень крупную роль, ибо небольшие изменения величины r , вполне могущие наступить в результате вступления того или другого заместителя во внутреннюю сферу, могут очень сильно сказаться на величине силы отталкивания и, тем самым, затушевывать эффект центрального заряда и координационного типа.

¹ Глубоко интересно то, что уже Вернер при своих работах над гидроксосоединениями кобальта отметил возрастание силы основания при увеличении числа нитрогрупп во внутренней сфере. Таким образом, повидимому, это явление закономерно.

Примечание к корректуре. Согласно соотношению, приведенному в статье, разность pH для $[Pt_6NH_3]^{+++++}$ и $[Pt_5NH_3H_2O]^{+++++}$ должна составлять около 2.5. В самое последнее время И. И. Черняеву удалось приготовить соединение $[Pt_5NH_3H_2O](SO_4)_2$. Раствор этого соединения дал при $C = \frac{M}{2000}$ и $t^\circ = 20^\circ$, $pH = 3.6$ (индикатор бромфенолблау). При тех же условиях раствор $[Pt_6NH_3]Cl_4$ показал $pH = 6.0$. Разность составляет 2.4 и, таким образом, соотношение, установленное на примере соединений родия, оказывается приложенным и к соединениям четырехвалентной платины.

Настоящая работа была произведена при материальной поддержке Научной комиссии Комитета по химизации при СНК СССР, за что мы и выражаем Научной комиссии глубокую благодарность. Точно так же мы считаем приятным долгом принести благодарность заведующему фотографической лабораторией Государственного Оптического института проф. Т. П. Кравец за неизменно благожелательное отношение во время ведения настоящего исследования, значительная часть которого выполнена в стенах упомянутой лаборатории.

КРАТКАЯ СВОДКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1) Даны физико-химическая характеристика основных свойств изученных пяти амидов четырехвалентной платины. Наиболее сильными основаниями являются 3 амидодиамины, затем следует амидотриамин $[Pt_3NH_3NH_2NO_2Cl]Cl$ и, наконец, амидотетрамин $[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$. Сильнейшее из изученных оснований $[En(NO_2)_2NH_2Cl]Pt$ по силе примерно эквивалентно водному аммиаку. Все, без исключения, изученные амиды по основным свойствам превосходят пиридин, не говоря уже об апилине. Щелочность растворов амидов характеризуется величиной $K = \frac{[OH^-]}{C}$. В исследованном концентрационном интервале K мало меняется с разведением, но очень сильно зависит от температуры. При нагревании имеет место резкое и обратимое спадание щелочности, обусловленное процессом типа:



2) Аммиакаты четырехвалентной платины $[Pt_6NH_3]Cl_4$, $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ и $[Pt_4NH_3Cl_2]Cl_2$ обладают слабо-кислотными свойствами, обусловленными вторичной диссоциацией по схеме: $[Pt_6NH_3]^{+++++} \rightleftharpoons [Pt_5NH_3NH_2]^{+++++} + H^+$. По степени кислотности аммиакаты располагаются в ряд: гексамин > пентамин > тетрамин > диамин. Константы диссоциации

$$K = \frac{[H^+]^2}{C}$$

тексамина и пентамина порядка величины константы борной кислоты. В согласии с t повышение температуры вызывает рост

$$K = \frac{[H^+]^2}{C}.$$

3) Гидроксо-аммиакаты четырехвалентной платины обладают амфотерными свойствами. Кислотные свойства возникают за счет способности координативно связанных молекул NH_3 к отщеплению H^+ —ионов, а основные — за счет способности OH^- —группы к присоединению H^+ —ионов. На примере соединений трехвалентного родия и четырехвалентной платины оказывается возможным установить соотношение степеней диссоциации комплексно связанных NH_3 и H_2O .

4) Приведенный экспериментальный материал находится в удовлетворительном согласии с требованиями электростатической теории Косселя и Бренстеда.

Химическая лаборатория Университета
и Фотографическая лаборатория
Государственного Оптического Института.

(Принята в Редакцию 24 апреля 1930 г.).