

А. А. ГРИНБЕРГ и Б. В. ПТИЦЫН

### О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ АММИАКАТОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Вопрос о термическом разложении аммиакатов различных элементов уже неоднократно служил предметом подробных исследований Ф. Еффраима<sup>1</sup> и в особенности В. Бильца<sup>2</sup> с его учениками. В результате этих чрезвычайно интересных систематических исследований накопился обширный экспериментальный материал, критическая обработка которого привела к установлению ряда существенно важных закономерностей. Следует однако отметить, что именно те металлы, которые наиболее способны к комплексообразованию, исследованы меньше всего. Мы тщетно стали бы искать среди металлов, исследованных Бильцем, ртути, хрома, или металлов платиновой группы. Этот пробел может быть можно объяснить тем обстоятельством, что термическое разложение аммиакатов кобальта, этого типичного комплексообразователя, оказалось процессом неравновесным. Можно ожидать, что подобного рода явление будет обнаружено и у ряда платиновых соединений. Например, начинать с изучения системы  $PtX_2$ -аммиак было бы пожалуй нецелесообразно, ибо мы знаем уже из препаративной практики, что присоединение аммиака к  $PtX_2$ , ведущее в конце концов к образованию  $Pt4NH_3X_2$  и отщепление аммиака от  $Pt4NH_3X_2$ , происходят по различным путям, т. е. здесь эта система осложняется наличием стереохимических факторов. Однако совершенно очевидно, что изучение сравнительной устойчивости аммиакатов типичного комплексообразователя — двухвалентной платины могло бы дать очень много по целому ряду соображений. Именно в данном случае мы можем опираться на прочный стереохимический фундамент и, кроме того, мы располагаем точными сведениями относительно связи между числом присоединенных молекул аммиака и способом связи кислых остатков. Наконец, в наших

<sup>1</sup> F. Ephraim. Ber., 48, 1915, 624; с Millmann'ом. Ber., 50, 1917, 529; с Wagner'ом. Ber., 50, 1917, 1088; 51, 1918, 644.

<sup>2</sup> W. Biltz. Zeitschr. f. anorg. Chem., 130, 1923, 93. Сводка W. Biltz и H. G. Grimm. Zeitschr. f. anorg. Chem., 145, 1925, 63.

руках имеется обширный фактический материал относительно химического взаимодействия отдельных координированных групп в зависимости от их пространственного расположения.

В качестве наиболее подходящих объектов для исследования мы выбрали в первую очередь тетрамины платины общей формулы  $[Pt4NH_3]X_2$ . Впоследствии нами были изучены также триамины  $[Pt3NH_3X]X$  и цис- и транс-диамины  $[Pt2NH_3X_2]$ . Задачи, которые мы надеялись разрешить, были следующие: 1) зависимость термической устойчивости комплексного ядра  $[Pt4NH_3]^{++}$  от природы аниона, 2) зависимость устойчивости комплексных аммиакатов  $PtX_2 \cdot nNH_3$  от  $n$ , т. е. от координационного типа, 3) вопрос о механизме разложения тетраминов платины  $[Pt4NH_3]X_2$  при различных  $X$ , т. е. вопрос о природе продуктов разложения и, наконец, 4) изучение гетерогенного равновесия в системе  $[Pt4NH_3]X_2 \rightleftharpoons$  продукты разложения, если такое равновесие вообще существует. Обсуждение полученных результатов наряду с данными других авторов, позволяет ближе подойти к вопросу об условиях устойчивости комплексных соединений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы изучали термическую устойчивость следующих соединений:

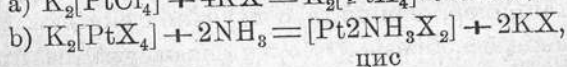
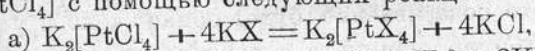
А. Тетрамины:  $[Pt4NH_3]Cl_2$ ,  $[Pt4NH_3]Br_2$ ,  $[Pt4NH_3]I_2$ ,  $[Pt4NH_3](NO_2)_2$ ,  $[Pt4NH_3](SCN)_2$ ,  $[Pt4NH_3]SO_4$ ,  $[Pt4NH_4]CrO_4$ .

В. Триамины:  $[Pt3NH_3Cl]Cl$ ,  $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ .

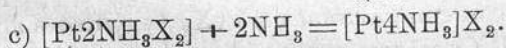
С. Диамины:  $[Pt2NH_3Cl_2]$ ,  $[Pt2NH_3Br_2]$ ,  $[Pt2NH_3I_2]$ ,  $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$ .

цис и транс    цис и транс    цис и транс    цис и транс

Тетрамины:  $[Pt4NH_3]X_2$ , где  $X = Cl, Br, I$  были получены из  $K_2[PtCl_4]$  с помощью следующих реакций:

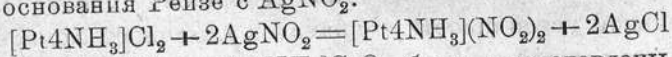


цис



цис

$[Pt4NH_3](NO_2)_2$  был приготовлен обменным разложением хлорида 1-го основания Рейзе с  $AgNO_2$ .



$[Pt4NH_3]SO_4$  и  $[Pt4NH_3]CrO_4$  были приготовлены обменным разложением того же хлорида 1-го основания Рейзе с  $K_2SO_4$  и  $K_2CrO_4$ , взятыми в большом избытке. Препараты  $[Pt4NH_3]Cl_2$  перекристаллизовывались до тех пор, пока выпадавшая соль не оказывалась совершенно бесцветной. Относительно условий сушки аналитически чистых солей будет сказано ниже.  $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$  был нами приготовлен по методу Чугаева и Кильтыновича.<sup>1</sup> Это соединение промывалось на фильтре спиртом до

<sup>1</sup> Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет.,

тех пор, пока реактив Несслера уже не обнаруживал в его водном растворе присутствия аммиака.  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$  был приготовлен методом, который будет описан особо. Метод этот представляет собой видоизменение цианатного метода Чугаева.<sup>1</sup> Цис-диамины готовились по реакции b, транс-диамины различными путями, а именно обменным разложением хлорида 2-го основания Рейзе с  $\text{MeX}$ , где  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$  и, кроме того, термическим разложением сухих тетраминов. Состав и чистота всех исследованных соединений, были, как это само собой понятно, проверены анализами.

Что касается методики исследования, то вначале мы сделали попытку уяснить механизм разложения тетраминов изучением кривых нагревания этих соединений с регистрирующим пирометром. От этого метода пришлось, однако, отказаться, ибо опыты, поставленные с  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$ , обнаружили совершенно равномерный ход кривых нагревания. Совершенно естественным было бы обратиться к помощи тензиметра, ввиду того, однако, что мы не знали, являются ли изучаемые нами системы равновесными, мы сочли целесообразным поставить сперва предварительные опыты с тем, чтобы потом, в случае если равновесие будет обнаружено, перейти к его количественному изучению. После ряда неудачных опытов с реактивом Несслера мы остановились, наконец, на следующей чрезвычайно простой методике. Исследуемое вещество помещалось в стеклянный сосуд, соединенный с пробиркой, содержащей определенное количество воды, подкисленной одной каплей  $\frac{1}{100}$  н.  $\text{HCl}$  и одну каплю 0.01% раствора метилрота. Температура измерялась термометром, шарик которого был погружен в вещество. Сосуд с веществом нагревался в масляной бане, при чем скорость нагревания была во всех случаях приблизительно одинакова. Через всю систему с помощью водоструйного насоса просасывался воздух, при чем скорость просасывания опять-таки была во всех случаях примерно постоянной. Воздух, поступающий в прибор, проходил предварительно через две промывные склянки с  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для защиты от кислых и щелочных паров, всегда имеющих в атмосфере лаборатории. При определенной температуре, вернее в определенном температурном интервале в несколько градусов, характерном для каждого вещества, наблюдается изменение цвета метилрота, отвечающее выделению приблизительно  $1 \times 10^{-5}$  г  $\text{NH}_3$ . Если скорость нагревания и скорость просасывания воздуха постоянны, то удастся получить вполне сходящиеся между собой результаты. Необходимо подчеркнуть, что мы с самого начала отдавали себе отчет в том, что этот метод не является безукоризненным. Действительно, изменение окраски метилрота может быть вызвано либо внезапным выделением  $1 \times 10^{-5}$  г  $\text{NH}_3$ , либо постепенным накоплением его в более широком температурном интервале. Вряд ли можно сомневаться в том, что кри-

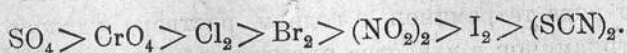
<sup>1</sup> Л. А. Чугаев. Там же, 66.

вая Р/Т будет у различных аммиакатов иметь различный вид. Мы однако считаем, что это обстоятельство практически будет иметь мало значения, ввиду того, что упругости пара  $\text{NH}_3$  при низких температурах у исследованных нами аммиакатов исчезающе малы и, кроме того, скорость нагревания всегда была достаточно большой ( $10^\circ$  в мин.). Следует отметить, что ряд устойчивости тетраминов с различными анионами, полученный с помощью этого метода, прекрасно совпадает с результатами полученным другим, более строгим, методом.

Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов необходимо еще указать на то, что температура разложения тетраминов в сильнейшей степени зависит от степени их влажности. Чем больше воды в веществе, тем при более низкой температуре происходит выделение аммиака. Для иллюстрации можно привести следующие примеры: препарат  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ , осажденный концентрированной  $\text{HCl}$ , промытый спиртом и эфиром и высушенный в эксикаторе, выделял  $\text{NH}_3$  при  $130-133^\circ$ . После двухчасовой сушки при  $105^\circ$  температура перехода окраски метилрота повышается до  $168-172^\circ$ . Полуторачасовая сушка при  $145^\circ$  влечет за собой еще небольшое поднятие температуры до  $177-179^\circ$ , при чем эта величина при дальнейшей сушке (при  $145^\circ$ ) уже больше не меняется. Другой препарат того же вещества обнаружил в воздушно-сухом состоянии температуру перехода  $135^\circ$ ; после двух-часовой сушки при  $140^\circ$  температура перехода была равна  $177-180^\circ$ . Далее она не менялась. Температура перехода воздушно-сухого препарата  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2$  оказалась равной  $115-116^\circ$ , после двухчасовой сушки при  $110^\circ$  она повысилась до  $138-139^\circ$ , дальнейшая трехчасовая сушка при  $110^\circ$  не изменила ее ( $139-140^\circ$ ) и, наконец, после двухчасового нагревания при  $130^\circ$  она достигла предела ( $164-166^\circ$ ). Дальнейшее нагревание при  $140^\circ$  практически не изменило этой величины ( $165-167^\circ$ ). Другой препарат того же вещества после  $2\frac{1}{2}$ -часовой сушки при  $105^\circ$  выделял аммиак при  $158-161^\circ$ . Нагревание его до  $170^\circ$  подняло температуру перехода лишь на несколько градусов ( $163-165^\circ$ ). Влажный препарат  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$  выделял  $\text{NH}_3$  при температуре ниже  $100^\circ$ . Температура перехода воздушно-сухого препарата была  $109-112^\circ$ , при чем при повторном определении этой температуры с одним и тем же веществом было обнаружено постепенное ее повышение. После сушки при  $110^\circ$  температура перехода достигла предела ( $139-140^\circ$ ). Подобного рода влияние влаги наблюдается не только у тетраминов, из которых многие, как например  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2$ , кристаллизуются с водой, но и, правда в значительно более слабой степени, у целого ряда представителей класса диаминов, не содержащих кристаллизационной воды. Отсюда следует, что как химически связанная, так и просто адсорбированная вода при своем удалении из кристаллической решетки обладает способностью увлекать за собой молекулы  $\text{NH}_3$ . Таким образом, каждая, произведенная в обычных условиях сушка аммиаката влечет за собой потерю, правда, очень небольшого коли-

чества аммиака, благодаря чему могут возникать моновариантные системы (см. ниже). Для того, чтобы иметь возможность сравнивать между собой устойчивость различных аммиакатов мы поступали следующим образом. Исследуемый аммиакат подвергался сушке при постепенно возрастающих температурах, до того момента, когда дальнейшее повышение температуры сушки уже не вызывало изменения температуры перехода окраски. Температура сушки  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$  составляла  $110^\circ$ ,  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2$   $130-135^\circ$  и т. д. Затем препарат сушился еще  $1-1\frac{1}{2}$  часа при температуре на  $10-15^\circ$  выше и если при этом не происходило изменения температуры перехода, то такой препарат считался готовым для исследования.

Тетраминны  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{X}_2$  располагаются в следующий ряд по убывающей термической устойчивости:



Соответствующие величины приведены в табл. 1.

Таблица 1

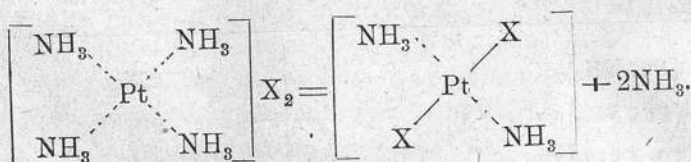
| Ф о р м у л а                                      | Темп. перехода |
|----------------------------------------------------|----------------|
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{SO}_4$ . . . . .     | $225^\circ$    |
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{CrO}_4$ . . . . .    | 218            |
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ . . . . .     | 178            |
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2$ . . . . .     | 166            |
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{NO}_2)_2$ . . . . . | 145            |
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$ . . . . .      | 138            |
| $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{SCN})_2$ . . . . .  | 117            |

Сравнение полученного ряда устойчивости с такими же рядами для других металлов, а также критический разбор достигнутых результатов будет произведен ниже. Здесь можно лишь отметить, что только что приведенный ряд устойчивости прекрасно согласуется с фактами, известными уже из области препаративной химии. Классические работы Иергенсена показали, что для того, чтобы перевести  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  в  $[\text{Pt}2\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  по возможности количественно, следует его нагреть до  $250^\circ$ , при чем наблюдается образование белых паров  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . С другой стороны, для того, чтобы перевести  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$  в  $[\text{Pt}2\text{NH}_3]\text{I}_2$  достаточно лишь прокипятить водный раствор тетрамина. Что касается температуры разложения  $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{NO}_2)_2$ , то у Ланга имеются указания, что она лежит около  $140^\circ$ .

Нами были произведены также предварительные опыты определения сравнительной устойчивости тетрамин-иодида, бромид и хлорида в водном растворе. Свеже приготовленные растворы этих соединений не обнаруживают никакой окраски с фенол-фталейном. При нагревании же этих растворов на водяной бане у иодида и бромид появляется розовая окраска, при чем у иодида она появляется значительно раньше, чем у бромид. Водный раствор хлорида не окрашивает фенол-фталейна даже после трехчасового нагревания на водяной бане.

Нам представлялось весьма интересным изучить механизм разложения исследованных тетраминов в зависимости от природы аниона. Согласно данным Иергенсена, соединения типа  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{X}_2$  должны как при сухом нагревании, так и при нагревании с концентрированными кислотами переходить в соответствующие транс-диаминны. При отщеплении  $\text{NH}_3$  от ряда тетраминов в водном растворе удалось обнаружить образование триаминов в качестве промежуточных продуктов. Подвергая термическому разложению довольно значительное количество вещества (0.5—1 г) нам удалось подтвердить закономерность Иергенсена для следующих тетраминов:  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2$ ,  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{NO}_2)_2$ .

Во всех этих случаях процесс протекает по уравнению:



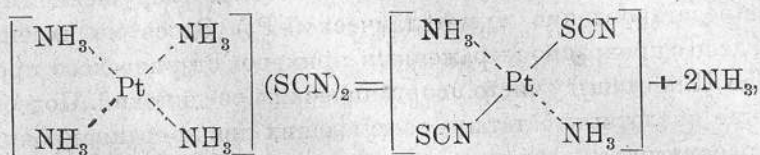
Конфигурация получавшегося диамина во всех случаях устанавливалась с помощью тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова. При этом мы обнаружили, что эта, в высшей степени ценная реакция, применимость которой к соединениям типа  $[\text{Pt}2\text{AX}_2]$  с различными А и X была уже доказана раньше, дает прекрасные результаты и в случае  $\text{X}=\text{NO}_2$ .<sup>1</sup>

А priori можно было бы ожидать образования триаминов  $[\text{Pt}3\text{AX}]\text{X}$ , в качестве промежуточных продуктов также и в условиях термического разложения сухих тетраминов. Эти триамины не были, однако, нами ни разу найдены, несмотря на то, что мы вариировали в довольно широких пределах условия нагревания и, кроме того, применявшийся нами метод обнаружения триаминов (микрохимическая реакция с  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в концентрированных растворах) позволял открыть присутствие очень малых количеств иона  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{X}]^+$  благодаря образованию чрезвычайно характерных табличек  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{X}]_2[\text{PtCl}_4]$ . В свете открытого нами и описанного ниже факта меньшей термической устойчивости триаминов по

<sup>1</sup> В этом случае следует лишь употреблять больший чем обычно избыток  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .

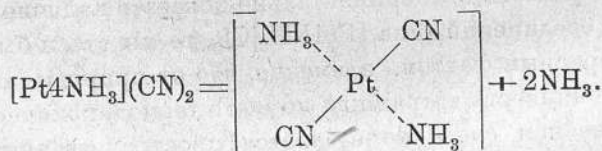
сравнению с соответствующими тетраминами обстоятельство это является совершенно естественным.

В отличие от тетрамин-хлорида, бромида, иодида и нитрита тетраминроданид ведет себя несколько ненормально. Один из нас ранее показал, что механизм разложения  $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{SCN})_2$  может быть различным, в зависимости от того, будем ли мы подвергать его термическому разложению в сухом виде или будем его нагревать в водном растворе в присутствии избытка ионов  $\text{SCN}$ . Во втором случае реакция течет в двух направлениях, а именно с одной стороны, как того и требует закономерность Иергенсена, т. е. по уравнению:



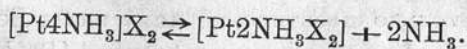
а с другой стороны, по уравнению:  $2[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{SCN})_2 \rightarrow [\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4] + 4\text{NH}_3$ .

В первом же случае наблюдается исключительно образование красного, полимерного соединения  $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ . А. А. Гринберг<sup>1</sup> в свое время указал на полную аналогию этого ненормального поведения тетраминроданида с реакцией, протекающей между  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  и  $\text{KCN}$ , исследованной несколько десятилетий тому назад Бэктоном. Бэктон нашел, что при взаимодействии водных растворов  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  и  $\text{KCN}$  происходит образование  $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , в то время как должно было бы происходить образование  $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{CN})_2$  с последующим его разложением по уравнению:



Было высказано предположение, что это ненормальное поведение может быть объяснено чрезвычайно сильно выраженной тенденцией к вступлению в неионогенную связь с атомом  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Большая тенденция  $\text{CN}$ -иона к неионогенному сочетанию с  $\text{Pt}$  находит себе выражение в том факте, что, в то время как роданид ведет себя в водном растворе как нормальным, так и ненормальным образом, поведение цианида является исключительно ненормальным. Из всего сказанного следует, что температуры перехода для хлорида, бромида, иодида и нитрита вполне сравнимы между собой, между тем как роданид стоит несколько особняком.

Нам представлялось чрезвычайно интересным выяснить механизм разложения таких соединений как  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{SO}_4$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{CrO}_4$ . Выше уже указывалось, что диамины, образующиеся при термическом разложении тетраминов, всегда обладают конфигурацией транс. Ввиду того, однако, что двухвалентные остатки не способны занимать одновременно два координационных места, находящихся в транс-положении, можно было ожидать в данном случае отступления от закономерности Иергенсена. Как то видно из табл. 1  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{SO}_4$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{CrO}_4$  обладают в ряду других тетраминов максимальной термической устойчивостью. Опыт показал, что выделение  $\text{NH}_3$  из тетрамин-сульфата и тетрамин-хромата при нагревании сопровождается полным разрушением всего комплекса (восстановление до металлической Pt). Здесь мы имеем, следовательно, дело с прекрасно выраженным примером стерического препятствия (*sterische Hinderung*) у чисто неорганических соединений. Подобного рода поведение кислотных остатков, занимающих два координационных места можно рассматривать как новое, блестящее доказательство закономерности Иергенсена. Этим, однако, вопрос еще не исчерпан. Дело в том, что наличие подобного рода стерического препятствия обуславливает принципиальную разницу между тетраминами с одновалентными кислотными остатками, как например Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$  и тетрамин-сульфатом и хроматом. В первом случае мы, при отщеплении  $\text{NH}_3$  от этих соединений, имеем дело с принципиально обратимым процессом, происходящим по уравнению



Можно ожидать, что здесь будут иметься налицо все условия, необходимые для наличия гетерогенного равновесия. В противоположность этому термическое разложение тетрамин-сульфата и хромата протекает необратимо. Если бы удалось экспериментально доказать наличие гетерогенного равновесия у соединений типа  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ , то мы стали бы лицом к лицу с весьма интересным фактом, а именно, что от природы аниона зависит не только устойчивость тетрамина, но и его термодинамический характер, который в конечном счете определяется пространственными факторами.

Предварительное изучение равновесия при термической диссоциации тетраминов нами производилось с помощью следующей методики. Исследуемое сухое вещество помещалось в тщательно высушенный, тонкостенный стеклянный шар, снабженный длинной шейкой. Объем шара плюс объем шейки до места запайки определялся предварительной калибровкой. Шар с веществом откачивался с помощью масляного насоса Пфейффера до давления в 0.01 мм и запаивался. После этого он помещался в электрический термостат, снабженный терморегулятором и нагревался некоторое время, достаточное для достижения постоянной упругости пара. Контрольные опыты показали, что нагревания в течение 5—6 часов вполне достаточно для достижения этой цели. Температура во время нагревания колебалась в пределах 1—2°. После оконча-

ния нагревания шар с веществом быстро переносился в сосуд с толстым стеклянным дном, содержащий титрованную соляную кислоту и там разбивался. Остаток кислоты оттитровывался обратно с помощью  $N/10 NaON$  в присутствии метилроta и таким образом определялось количество выделившегося во время нагревания аммиака. Зная объем шара можно легко найти упругость пара  $P$ , отвечающую данной температуре. Путем специальных опытов было установлено, что процесс обратного присоединения аммиака к транс-диаминам протекает сравнительно медленно, так что время, протекающее от момента окончания нагревания до момента связывания аммиака кислотой не может иметь сколько-нибудь заметного влияния на получающиеся результаты. Нами были измерены упругости пара  $[Pt4NH_3]Cl_2$ ,  $[Pt4NH_3]Br_2$  и  $[Pt4NH_3]I_2$ . Каждое соединение фигурировало, по крайней мере, в виде трех препаратов различного происхождения. Полученные результаты сведены в табл. 2—7.

Следует отметить, что величины навесок колебались в довольно широких пределах (0.1—0.5 г). Из таблиц видно, что величины упругостей для хлорида и бромидов довольно хорошо совпадают между собой. У иодида отклонения больше, но вряд ли можно сомневаться, что и в данном случае в основе явления лежит гетерогенное равновесие. Мы приходим, следовательно, к заключению, что тетрамины  $[Pt4NH_3]Cl_2$ ,  $[Pt4NH_3]Br_2$  и  $[Pt4NH_3]I_2$  образуют с продуктами их разложения моновариантные системы. Разумеется, и в данном случае, как и вообще при подобного рода исследованиях, было бы весьма желательно достичь двухсторонней установки равновесия. К подобного рода опытам (с применением тензиметра) мы в настоящее время приступаем. Вопрос о том, имеем ли мы в данном случае дело с чистым гетерогенным равновесием или это равновесие усложнено наличием твердых растворов, в настоящее время должен считаться открытым. Точность нашего метода не позволяет нам ответить на него с достаточной уверенностью. Мы можем, однако, сказать, что если в этих системах твердые растворы и образуются, то их влияние на постоянство упругости пара недостаточно велико для того, чтобы затушевывать наличие равновесия. Н. С. Курнаков и И. А. Андреевский<sup>1</sup> показали, что транс  $[Pt2NH_3]Cl_2$  образует с  $[Pt4NH_3]Cl_2$  сложное соединение состава  $PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4(PtCl_2 \cdot 4NH_3)$ , которое с своей стороны обладает способностью образовывать твердые растворы с  $[Pt4NH_3]Cl_2$ . Мы не можем в настоящее время сказать, будут ли подобного рода явления, наблюдавшиеся при более низких температурах и в присутствии растворителя, иметь место и в наших условиях. Этот вопрос смогут решить лишь более точные тензиметрические измерения.

Упругости пара тетраминов платины ни разу еще не служили предметом исследования, соответствующие же соединения палладия были

<sup>1</sup> Н. С. Курнаков и И. А. Андреевский. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 7, 161.

Таблица 2

 $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2; t = 190^\circ$ 

| Время нагрев.  | Объем в куб. см | P в мм |
|----------------|-----------------|--------|
| 5 ч. 10 м. . . | 30.4            | 49     |
| 5 " 30 " . .   | 31.2            | 53     |
| 5 " 40 " . .   | 31.1            | 60     |
| 5 " 55 " . .   | 29.9            | 51     |

Среднее: P = 53 мм

Таблица 3

 $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2; t = 207^\circ$ 

| Время нагрев.  | Объем в куб. см | P в мм |
|----------------|-----------------|--------|
| 5 ч. 15 м. . . | 35.0            | 113    |
| 6 " 15 " . .   | 34.1            | 104    |
| 3 " 30 " . .   | 35.4            | 104    |
| 3 " 15 " . .   | 14.2            | 122    |
| 3 " 00 " . .   | 10.3            | 110    |

Среднее: P = 110 мм

Таблица 4

 $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2; t = 178^\circ$ 

| Время нагрев.  | Объем в куб. см | P в мм |
|----------------|-----------------|--------|
| 5 ч. 35 м. . . | 24.9            | 64     |
| 5 " 50 " . .   | 24.0            | 61     |
| 6 " 10 " . .   | 24.5            | 69     |
| 6 " 20 " . .   | 20.2            | 65     |
| 4 " 15 " . .   | 14.6            | 64     |
| 5 " 05 " . .   | 24.1            | 69     |
| 5 " 15 " . .   | 25.5            | 58     |

Среднее: P = 64 мм

Таблица 5

 $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Br}_2; t = 190^\circ$ 

| Время нагрев.  | Объем в куб. см | P в мм |
|----------------|-----------------|--------|
| 4 ч. 20 м. . . | 25.3            | 111    |
| 4 " 50 " . .   | 32.1            | 104    |
| 5 " 05 " . .   | 27.9            | 104    |
| 5 " 08 " . .   | 32.0            | 157    |
| 5 " 57 " . .   | 31.5            | 116    |
| 5 " 20 " . .   | 28.7            | 119    |
| 5 " 35 " . .   | 25.7            | 117    |
| 5 " 50 " . .   | 20.8            | 118    |
| 6 " 05 " . .   | 20.5            | 131    |

Среднее: P = 115 мм

Таблица 6

 $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2; t = 160^\circ$ 

| Время нагрев.  | Объем в куб. см | P в мм |
|----------------|-----------------|--------|
| 7 ч. 55 м. . . | 20.4            | 89     |
| 7 " 30 " . .   | 14.4            | 101    |
| 7 " 15 " . .   | 23.1            | 112    |
| 6 " 10 " . .   | 29.4            | 84     |
| 5 " 35 " . .   | 13.8            | 74     |
| 5 " 50 " . .   | 24.3            | 87     |
| 6 " 00 " . .   | 30.4            | 76     |

Среднее: P = 89 мм

Таблица 7

 $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2; t = 178^\circ$ 

| Время нагрев.  | Объем в куб. см | P в мм |
|----------------|-----------------|--------|
| 4 ч. 30 м. . . | 14.8            | 245    |
| 5 " 10 " . .   | 21.1            | 217    |
| 4 " 50 " . .   | 24.1            | 316    |
| 6 " 10 " . .   | 24.0            | 313    |
| 6 " 30 " . .   | 25.6            | 231    |

Среднее: P = 264 мм

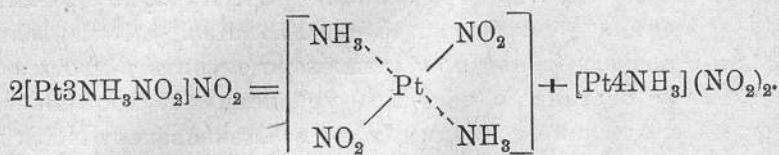
уже изучены Изамбером.<sup>1</sup> Изамбер нашел, что упругость диссоциации для  $[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  достигает 76 см при  $210^\circ$ , а для  $[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{I}_2$  уже при  $110^\circ$ . Вычисленные им теплоты образования  $[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{I}_2$  из  $[\text{Pd}2\text{NH}_3\text{X}_2]$  и аммиака составляют 15.56 и 12.88 Кал. на 1 эквивалент  $\text{NH}_3$ . Наши данные позволяют нам приблизительно оценить теплоты образования тетраминов платины с помощью уравнения изохоры Вант-Гоффа. Мы получаем следующие величины (тоже на 1 эквивалент  $\text{NH}_3$ ): для хлорида — 19.5 Кал., для бромида — 19.2 Кал. и для иодида — 17.85 Кал. Таким образом появляется возможность количественного выражения сравнительной устойчивости одинаково построенных соединений Pt и Pd. Мы видим, что устойчивость тетраминов Pd по сравнению с тетраминами Pt весьма мала и что наиболее устойчивый палладотетрамин  $[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  все таки значительно менее прочен, чем наименее устойчивый платотетрамин  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{I}_2$ .

#### ТРИАМИНЫ $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{X}]\text{X}$

Нами были исследованы два платотриаминна, а именно  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  и  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ . Прежде всего следует отметить, что найденная Чугаевым и Кильтыновичем малая устойчивость триаминнитрита была обусловлена тем, что они имели дело с недостаточно сухим веществом. Чугаев и Кильтынович нашли, что нагревание триаминнитрита при  $100^\circ$  в течение 4 часов влечет за собою почти количественный его распад на транс-динитрит и аммиак. На основании этих данных мы должны были ожидать для него низкой температуры перехода. Действительно, приготовленный по способу Чугаева и Кильтыновича триаминнитрит, промытый спиртом и эфиром, обнаружил выделение  $\text{NH}_3$  при  $93^\circ$ . Тщательная сушка над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и далее в термостате при 90, 100 и  $110^\circ$  подняла эту температуру до  $137^\circ$ . Таким образом температура перехода триаминнитрита лишь немного ниже, чем для тетраминнитрита. По Чугаеву и Кильтыновичу, триаминнитрит готовится растворением в аммиаке при нагревании цис- или транс-диаминдинитрита. При этом было обнаружено, что неионогенно связанная  $\text{NO}_2$ -группа в  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  необычайно прочно связана с Pt, настолько прочно, что она не обладает способностью замещаться аминами. Это обстоятельство является характерным для всего класса моновитритов двухвалентной платины и оно позволило И. И. Черняеву получить целый ряд весьма интересных соединений. Нам, однако, удалось установить, что эта нитрогруппа, в высшей степени устойчивая в водном растворе, является менее устойчивой при воздействии сухого аммиака. После часового нагревания  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  при  $105^\circ$  с аммиаком под давлением в 1 атмосферу мы обнаружили присутствие заметного количества ионов  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]^{++}$  по образованию с  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  зеленой соли Магнуса. Одновременно мы могли констатировать в системе также и присутствие транс-

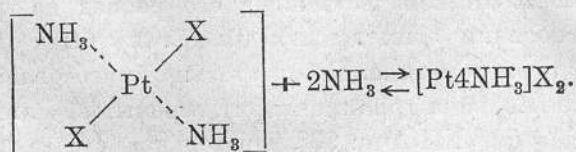
<sup>1</sup> Isambert. С. г., 91, 768.

$[\text{Pt}_2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$ . Таким образом процесс, происходящий при термическом разложении триаминнитрита, можно изобразить следующим уравнением:

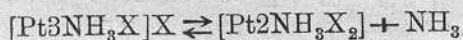


Этот процесс аналогичен распаду  $\text{KClO}_3$  на  $\text{KCl}$  и  $\text{KClO}_4$ .

Температура перехода чистого сухого препарата  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$  равна  $170-172^\circ$ . Она и в данном случае лишь немного ниже температуры перехода для тетрамина. Если нагревать  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$  некоторое время в вакууме, то и в данном случае можно констатировать с помощью  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  образование небольшого количества тетрамина. Температуры перехода триаминов указывают на то, что эти соединения в термическом отношении являются немного менее устойчивыми, чем тетрамины, и это обстоятельство вполне объясняет их отсутствие в продуктах разложения тетраминов. С другой стороны, мы должны заключить, что триамины принципиально не могут находиться в равновесии с продуктами их разложения, ибо они распадаются на аммиак и диамины, а эти последние находятся в равновесии с тетраминами по уравнению:



Следовательно триамины при нагревании в закрытом сосуде должны постепенно распадаться на транс-диамины и тетрамины. Вопрос о том, происходит ли такой распад при любых температурах и давлениях или же существует область, в которой мы можем ожидать наличия равновесия типа



следует пока считать открытым. Второе могло бы иметь место только в том случае, если присоединение аммиака к диамину происходит при меньших давлениях  $\text{NH}_3$ , нежели для триамина.

#### диамины $[\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{X}_2]$

Изучение термической устойчивости диаминов привело к следующим результатам. В общем отщепление  $\text{NH}_3$  у цис-изомеров происходит при более низкой температуре, чем у транс-изомеров. Эта разница яснее всего выражена у иодидов, слабее у бромидов, а у хлоридов она практи-

чески отсутствует (если препараты сухие). Нитриты занимают особое положение в силу того, что выделение  $\text{NH}_3$  наблюдается лишь у цис-изомера (при  $209^\circ$ ), транс же изомер не выделяет  $\text{NH}_3$  даже при нагревании до  $250^\circ$ , несмотря на то, что при этом происходит уже восстановление комплекса до металлической Pt. Изучение продуктов разложения изомерных диаминов, представляющее большой интерес с точки зрения изучения их строения, еще не закончено и результаты его будут опубликованы позднее. Здесь можно лишь отметить, что оба изомерных дихлорида при более высоких температурах, начинают выделять кроме  $\text{NH}_3$ , также и  $\text{HCl}$ , так что в сосуде можно заметить образование налета  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Как выделение  $\text{HCl}$  из изомерных дихлоридов, так и поведение транс-динитрита с несомненностью указывают на то, что диамины нельзя рассматривать как молекулярные соединения  $\text{PtX}_2$  с  $\text{NH}_3$ . Очевидно, что при высоких температурах амплитуды колебаний отдельных составных частей координированных молекул достигают такой величины, что нарушается молекулярная целостность этих последних и образуются новые продукты, как например  $\text{HCl}$  из хлора  $\text{PtCl}_2$  и водорода аммиака, или  $\text{H}_2\text{O}$  из координированных  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

Если сравнить между собой устойчивость различных соединений типа  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{X}_2]$  цис, то получается ряд, почти полностью совпадающий с рядом устойчивости тетраминов (табл. 8).

Таблица 8

| Ф о р м у л а                                            | Темп. перехода |
|----------------------------------------------------------|----------------|
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ цис . . . . .       | 228°           |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ транс . . . . .     | 227            |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Br}_2]$ цис . . . . .       | 214            |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Br}_2]$ транс . . . . .     | 230            |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{I}_2]$ цис . . . . .        | 100            |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{I}_2]$ транс . . . . .      | 212            |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$ цис . . . . .   | 209            |
| $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$ транс . . . . . | —              |

Цис-динитрит занимает и в данном случае особое положение. В то время, как температуры разложения  $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{I}_2]$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$  лишь немного отличаются друг от друга, у цис-изомеров  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{I}_2]$  и  $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$  мы замечаем большую разницу в устойчивости. Влияние влажности сказывается и здесь весьма сильно. Раствор цис  $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$  теряет

часть  $\text{NH}_3$  уже при перегонке с водяным паром, воздушно-сухой препарат выделяет  $\text{NH}_3$  при  $117^\circ$ , а сухой препарат при  $209^\circ$ . Что касается транс-диаминов, то за исключением транс-динитрита, вообще не выделяющего  $\text{NH}_3$ , они по устойчивости мало отличаются друг от друга. Температура перехода у  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Br}_2]$  транс практически одна и та же.  $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{I}_2]$  транс несколько менее устойчив.

При сравнении полученных нами результатов с данными Еффраима и, в особенности Бильца, становится совершенно ясным, что тетрамины двухвалентной платины образуют ясно выраженный обращенный ряд. Возникает вопрос, имеющий совершенно общее значение, какие свойства компонентов того или иного аммиаката обуславливают наличие нормального (устойчивость  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ) и какие — обращенного ( $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ) ряда. По мнению Бильца, нормальный ряд устойчивости характерен для катионов главных подгрупп периодической системы, в то время как для катионов побочных подгрупп характерен ряд обращенный. Он полагает далее, что нормальные ряды наблюдаются только у так называемых „катионных“ аммиакатов, т. е. у таких соединений, у которых металл и галогид отделены друг от друга в результате образования гексамина. В противоположность этому „молекулярные“ аммиакаты должны рассматриваться как продукты присоединения в смысле Вернера (*Anlagerungsverbindungen*). При образовании их роль центра притяжения играет вся молекула и никакого отделения металла от галоида при присоединении аммиака не происходит. Подобного рода соединения должны образовывать обращенные ряды. Следует подчеркнуть, что принцип деления аммиакатов и гидратов по их способности образовывать нормальные и обращенные ряды в зависимости от того, находится ли соответствующий металл в главной или побочной подгруппе периодической системы был с полной определенностью высказан Н. С. Курнаковым<sup>1</sup> в 1895 г.

В одной из своих последних работ Ганч, опираясь на положения Бильца, пытается доказать, что тетрамины двухвалентной платины являются молекулярными аммиакатами и, что им должно быть приписано координационное число 6. В специальной статье, посвященной этому вопросу мы указываем на весьма значительные трудности, вытекающие из такого представления.

Согласно Бильцу, Гримму и Фаянсу, процесс присоединения аммиака к соли может быть энергетически выражен следующим образом:



<sup>1</sup> Н. С. Курнаков. Journ. f. prakt. Chem., 52, 490.

где  $Q$  — теплота образования аммиаката, выраженная в Кал. на одну грамм-молекулу соли,  $A$  — работа присоединения аммиака к свободному иону металла,  $E$  — электростатическая работа раздвигания обоих ионов от расстояния  $r_0$  (в исходной соли) до  $r$  (в продукте реакции) и  $D$  — энергия взаимной деформации обоих ионов, освобождающаяся при их сближении до расстояния  $r_0$ . Величины  $E$  и  $D$  можно противопоставлять друг другу в том случае, если сводить  $E$  главным образом на кулоновские силы, а  $D$  приписать значение суммарной энергии изменения характера связи. Экспериментальный материал, собранный Бильцем и его сотрудниками говорит нам, что у соединений  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$  и  $Zn$ , увеличение объема, происходящее вследствие присоединения аммиака, возрастает в ряду  $I$ ,  $Br$ ,  $Cl$ . Это означает, другими словами, что величины  $E$  располагаются в следующий ряд:  $E_I < E_{Br} < E_{Cl}$ . Если  $D$  мало по сравнению с  $E$ , что имеет место у типичных гетерополярных соединений, то мы получаем:

$$Q = A - E.$$

Так как  $A$  во всех случаях одно и то же, то принимая во внимание только что сказанное относительно величины  $E$ , мы приходим к следующему ряду:  $Q_I > Q_{Br} > Q_{Cl}$ , т. е. к нормальному ряду. Если же взаимная деформация ионов настолько велика, что ее необходимо учитывать, то, так как мы знаем, что деформируемость возрастает в ряду  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ , мы можем предполагать, что величина  $D$  будет больше всего для иодида, меньше для бромидов и еще меньше для хлорида. Из вышеприведенного уравнения следует, однако, с полной несомненностью, что это обстоятельство может вызвать частичное или даже полное обращение ряда. Если применить эти рассуждения к изученным нами тетраминам двухвалентной платины, то в этом случае  $A$  обозначает работу присоединения аммиака к „иону“  $Pt_2NH_3$ ,  $E$  — работу удаления галоида от  $r_0$  (расстояние  $Pt-X$  в транс-диаминах) до  $r$  (расстояние  $Pt-X$  в тетраминах), а  $D$  — работу взаимной деформации ионов  $Pt_2NH_3$  и  $X$ , освобождающуюся при их сближении. Величины  $Q$  для  $[Pt_4NH_3]X_2$ , где  $X = Cl, Br, I$ , вычисленные на основании равновесных упругостей и приведенные выше действительно располагаются в порядке, характерном для обращенного ряда, а именно:  $Q_I < Q_{Br} < Q_{Cl}$ .

Мы надеемся, что в будущем нам удастся с помощью более точной тензиметрической методики и рентгенографических измерений расстояний  $Pt-X$  в различных тетраминах и транс-диаминах несколько ближе подойти к вопросу о разнице энергий деформации при  $X = Cl, Br, I$ .

Все только что приведенные рассуждения основаны на предположении, что работа  $E$  взаимного удаления друг от друга двух ионов, затрачиваемая при присоединении аммиака, может быть в основном сводима на кулоновские силы, действующие между ионами. Вследствие этого к молекулярным аммиакатам эти рассуждения непосредственно применить

нельзя, ибо в этом случае величины А, Е и D утрачивают свое простое значение. Согласно Бильцу и Гримму, основным фактором, определяющим наличие нормального или обращенного ряда, является в конечном итоге энергия решетки исходной, не содержащей аммиака, соли. Мы полагаем, что хотя в большинстве случаев дело обстоит таким образом, что катионные аммиакаты дают нормальные, а молекулярные аммиакаты — обращенные ряды, все же вряд ли можно судить о принадлежности соединения к классу катионных или молекулярных аммиакатов лишь на основании ряда устойчивости галлоидных солей. То особое положение, которое тетрамины двухвалентной платины занимают в ряду других катионных аммиакатов, быть может объясняется тем, что силовое поле центрального атома анизотропно, благодаря чему возникает плоская конфигурация. То же обстоятельство, что тетрамины двухвалентной платины относятся к катионным аммиакатам с несомненностью вытекает из коренного изменения функции обоих галлоидных остатков, наблюдающегося при присоединении двух молекул аммиака к транс-диамину.

Чрезвычайно интересным является тот факт, что установленный на примере тетраминов ряд, в который располагаются анионы по их тенденции к вступлению в неионогенную связь с атомом  $Pt^{II}$  сохраняется также и для соединений типа  $K_2[PtX_4]$ . Если подействовать, например, на  $K_2[PtCl_4]$  четырьмя молекулами KI или KBr, то происходит практически полное замещение хлора иодом или бромом. Обратный процесс происходит с большим трудом и лишь в незначительной степени. Аналогичным же образом по отношению к хлору ведут себя остатки  $SCN$ ,  $NO_2$  и в особенности  $CN$ . Итак, имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные, говорят за то, что в этом случае анионы по их тенденции к вступлению в неионогенную связь с  $Pt^{II}$  располагаются в той же последовательности, что и в случае тетраминов. Физический смысл этой тенденции к вступлению в неионогенную связь заключается, повидимому, в величине электросродства, как то предполагали уже Абегг и Бодлендер или же (что весьма близко) в деформируемости соответствующих ионов, по Фаянсу. Как известно, учение об электросродстве, развитое Абеггом и Бодлендером позволило дать рациональное объяснение относительной устойчивости большого числа комплексов. Однако, известны также факты, не укладывающиеся в рамки этой теории. К числу таких фактов относится например, неустойчивость иодоплатинатов по сравнению с хлороплатинатами. Наличие подобных исключений представляется совершенно естественным, если учесть то обстоятельство, что теория Абегга и Бодлендера не принимает во внимание пространственных факторов, играющих очень крупную роль в определении устойчивости комплексных ядер, а также явлений взаимного влияния групп, координированных около одного и того же центрального атома. Из таких явлений особенно существенным представляется выдвигаемое И. И. Черняевым явление транс-влияния. С учетом этих дополнительных условий, большинство отступле-

ний от теории Абега и Бодлендера может получить удовлетворительное объяснение.

В заключение нам хотелось бы рассмотреть приведенные результаты в связи с гипотезой трансвлияния Черняева. Как известно, гипотеза трансвлияния требует, чтобы координированные группы, находящиеся в трансположении к кислотным остаткам, оказывались лабильзованными, легко склонными вступать в реакции обменного разложения, замещения и т. д. В какой мере это требование выполняется на изученных нами соединениях? Поскольку цис-диамины разлагаются при более низкой температуре, чем транс-диамины, а также триамины разлагаются несколько ниже тетраминов можно говорить о том, что и здесь отмечается нечто вроде трансвлияния. При этом ряд кислотных остатков по лабилизирующему действию, в общем симбиотен ряду по легкости, с которой кислотные остатки вступают в неионогенное сочетание с платиной. Но с другой стороны, нельзя не видеть, что эффект трансвлияния выражен весьма слабо. Температура отрыва  $\text{NH}_3$  от ядра  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{Cl}]$  (в котором, стало быть один из аммиаков лабильзован хлором) весьма мало отличается от температуры разложения  $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]$ , где кислотных групп вообще нет. Но, здесь еще можно было бы говорить о том, что трансвлияние хлора вообще незначительно. Однако, совершенно такого же типа картина отмечается и для нитритов, т. е. для соединений, содержащих группу  $\text{NO}_2$  обладающую чрезвычайно сильным трансвлиянием. Температуры разложения  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  и  $[\text{Pt}_4\text{NH}_3](\text{NO}_2)_2$  также весьма мало разнятся между собой. Получается впечатление, что главным фактором, определяющим легкую разлагаемость нитритов по сравнению, например, с хлоридами является не столько внутрисферная лабильзация одного из аммиаков нитрогруппой сколько, имеющая место как у тетрамина, так и у триамина, тенденция внешней ионогенной нитрогруппы к вступлению в неионогенную связь с платиной. Такая точка зрения находит себе подтверждение в относительной устойчивости цис-диамин-динитрита, где нет внешних групп. Естественно задать себе вопрос — почему же трансвлияние, столь характерное для растворенных комплексов, столь мало выражено в кристаллическом состоянии? Нам представляется, что причина этого явления связана с самой природой пространственной решетки. При нагревании триамин-нитрита происходят следующие явления.  $[\text{Pt}_3\text{NH}_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  представляет собой соединение, образованное сочетанием комплексного иона нитрита с ионом  $\text{NO}_2$ . В решетке эти ионы известным образом располагаются друг относительно друга, при чем каждый комплексный ион окружен определенным числом ионов  $\text{NO}_2$ , а каждый ион  $\text{NO}_2$  тем же или другим (в зависимости от типа решетки) числом ионов комплекса.

Каждый из этих ионов обладает, стало быть, некоторым координационным числом. Отдельных молекул в случае тетраминов и триаминов в решетке несомненно, нет. Между ионами действуют электростатические силы притяжения и отталкивания, приводящие к некоторому равновес-

ному состоянию. При нагревании кристалла, подводимая теплота идет на увеличение энергии колебаний отдельных ионов, а также составных частей комплексного иона. Если мы правильно понимаем гипотезу трансвлияния, то очевидно, что, находящаяся в трансположении к нитрогруппе, молекула  $\text{NH}_3$  должна легче отщепляться, а также легче присоединяться, нежели остальные молекулы  $\text{NH}_3$ . Однако, реальный эффект этого уменьшения пассивного сопротивления может быть наблюдаем только в том случае, если в системе присутствует какая-нибудь молекула или группа, способная занять место лабильзованной молекулы  $\text{NH}_3$ . Иначе говоря, для осуществления трансвлияния нужны 4 компонента: центральный атом, лабилизирующая группа, лабилизуемая группа и кандидат на место лабилизуемой группы. В решетке твердых триаминов роль этого 4-го компонента играет фиксированный ион  $\text{NO}_2$ . Для того, чтобы он мог выполнить свою роль он должен обладать совершенно определенной величиной энергии колебаний, позволяющей ему попасть в сферу действия лабильзованной молекулы  $\text{NH}_3$ .

Опыт показывает, что эта критическая величина энергии колебаний иона  $\text{NO}_2$  (а также иона  $\text{Cl}$  в случае хлоридов) достигается при примерно одинаковой температуре как для тетраминов, так и для триаминов. Принимая во внимание сказанное, мы видим, что нет ровно никакого противоречия между наблюдаемыми нами температурами разложения и явлением трансвлияния. С этой точки зрения понятна также сравнительно высокая температура разложения цис-динитрита, ибо в этом случае нет внесферных радикалов, могущих занять место молекул  $\text{NH}_3$ . При достаточно высокой температуре, однако, колебательная энергия  $\text{NH}_3$  достигает таких размеров, при которых он может покинуть решетку без посторонней помощи.

Зависимость температуры разложения от влажности препарата может найти себе объяснение в способности молекул воды отдавать свою кинетическую энергию отдельным составным частям решетки, что и влечет за собой понижение температуры разложения.

Считаем своим долгом принести благодарность Научной комиссии Комитета по химизации при СНК СССР при материальной поддержке которой были выполнены обе работы.

(Поступило в Редакцию 1 ноября 1931 г.)