

А. А. ГРИНБЕРГ.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Разрешите мне, прежде всего, в нескольких словах охарактеризовать современное состояние теории комплексных соединений. Это займет немного времени, ибо я укажу лишь на самое существенное. Еще совсем недавно (лет 10—15 тому назад) господствовала точка зрения, рассматривавшая комплексы как соединения, не укладывающиеся в рамки обычной теории валентности. Их рассматривали не как правило, но скорее как исключение и искали объяснения самого факта их существования. Теперь положение резко изменилось. Существование комплексов отнюдь не кажется нам загадочным: оно является неизбежным следствием современных взглядов на строение материи.

Взаимодействие атомов приводит к возникновению ионов и молекул. Этот процесс взаимодействия нейтральных атомов и управляет теми числовыми закономерностями, которые называются «главными валентностями». Можно различать два крайних случая межатомного взаимодействия: один случай характеризуется тем, что атомы обмениваются электронами (один теряет, другой приобретает)—ионная связь, гетерополярное соединение; в другом же случае соединение обусловлено образованием электронных пар за счет сопряжения неуравновешенных электронов обоих компонентов (атомная связь, гомополярное соединение). Атомную связь можно рассматривать как предел, к которому стремится ионная связь при большой величине поляризации компонентов. На практике чаще всего приходится иметь дело с промежуточными формами связи.

Получающиеся в результате взаимодействия атомов ионы и молекулы представляют собой электромагнитные системы, обладающие в общем случае электрический полем. Каждый ион становится центром притяжения противоположно заряженных ионов или дипольных молекул. А так как все эти координированные группы трехмерны, то естественным образом в дело вовлекается геометрия. В теории Вернера мы имели только геометрию. Сейчас же геометрия гармонично сочеталась с энергетикой, причем необходимо отметить, что наиболее распространенные координационные числа Вернера могут быть получены как непосредственное следствие энергетического рассмотрения электростатического взаимодействия ионов и дипольных молекул.

Итак, если в теории Вернера была только чистая геометрия, то сейчас мы, кроме того, имеем представление о механизме связи. В чем же заключается этот механизм? Прежде всего необходимо указать на то, что координативная или комплексная связь не является чем-либо однородным. Отсутствие или слабость распада комплексного ядра на отдельные компоненты может быть обусловлена различными причи-

нами. Могут быть различаемы следующие группы комплексов, отличающихся по характеру связи компонентов:

а) Комплексы, взаимодействие составных частей которых сводится к электростатическому притяжению, равно как и к электростатическому отталкиванию одноименно заряженных компонентов, дополненному Борновским расталкиванием ионов, сближенных до касания их электронных оболочек. В данном случае, стало быть, можно без большой ошибки трактовать ионы как твердые, не сжимаемые шарики. Это — случай идеальный.

б) Комплексы, в которых необходимо считаться с изменениями, претерпеваемыми ионами или координированными молекулами в поле центрального иона, иначе говоря с их поляризацией. В этом случае чисто кулоновское взаимодействие зарядов или зарядов и перманентных диполей координированных молекул должно быть дополнено учетом влияния индуцированного диполя. Для простейшего случая взаимодействия неполяризующегося центрального иона с координированным поляризующимся ионом эта поправка выразится так: энергия взаимодействия двух неполяризующихся однократно заряженных ионов дается выражением:  $-\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{\alpha}{2r^3}\right)$ .

Энергия взаимодействия неполяризующегося центрального иона и поляризующегося аниона:

$$-\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{\alpha}{2r^3}\right),$$

где  $\alpha$  — поляризуемость, находимая экспериментально из выражения

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R \infty,$$

а  $r$  — расстояние между центрами взаимодействующих ионов.

в) Комплексы, в которых нужно учитывать не только поляризацию координированных групп, но также и поляризацию центрального иона. Здесь, кроме всего предыдущего, нужно принимать во внимание также дипольный момент, индуцированный в центральном ионе.

г) Комплексы, в которых взаимная поляризация сближенных компонентов достигает настолько большой величины, что вообще теряет смысл представление о пространственно-раздельных индивидуальных частях комплекса; образуются системы с общими электронами, характерными для гомеополярной связи.

К первой группе комплексов с наибольшим приближением могут быть отнесены соединения, в которых роль центрального иона играют элементы главных подгрупп первой и второй группы периодической системы, а в качестве координированных ионов имеется фтор. Пример: К [MgF<sub>6</sub>], а также некоторые лабильные кристаллогидраты. Ко второй группе относятся двойные соли того же типа, но с другими более сильно поляризуемыми галоидами (например, карналлиты, а также

гидраты и амиакаты хлоридов, бромидов и иодидов щелочно-земельных металлов). К третьей группе относятся комплексы, у которых в роли центральных ионов оказываются ионы, не обладающие электронной оболочкой типа благородного газа. Сюда должны быть причислены двойные соли и амиакаты серебра, цинка, кадмия, меди и некоторых других. Наконец, к четвертой группе относятся наиболее характерные комплексы, образованные элементами VIII группы периодической системы. Каковы же критерии типа связи? На основании каких данных мы относим то или другое соединение к одному из указанных типов? Путь для решения вопроса был бы вполне ясен, если бы мы располагали каким-нибудь заранее известным свойством центрального иона, например, рефракцией и могли бы путем измерения рефракции соответствующих соединений судить о степени изменения центрального иона в результате комплексообразования. Это — путь, аналогичный тому, по которому шел в своих известных работах Фаянс.<sup>1</sup> Однако, рефракция свободных ионов металлов платиновой группы нам пока неизвестна, хотя волновая механика обещает ее дать. Тем не менее, приближенный подход к вопросу возможен. Уже много лет тому назад Н. С. Курнаков предпринял измерение рефракции платиновых комплексов и пришел к выводу, что атомная рефракция платины в разных соединениях сильно различается (см. табл. 1). К такому

Таблица 1

Соединение	Ат. рефр. Pt
[Pt 4 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> . . . .	11.9—16.7
[Pt 4 NH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . .	16.1—21.0
K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] . . . . .	24.7
Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] . . . . .	37.7

же заключению приводят результаты измерений магнитной восприимчивости комплексных соединений, произведенных мной совместно с Я. Г. Дорфманом и И. К. Кикоиным (см. табл. 2). Сопоставление полученных нами результатов с данными Паулинга, сумевшего на основании волновой механики вычислить теоретические величины магнитных моментов ионов платины, палладия и других элементов (см. табл. 3),

<sup>1</sup> Критерием принадлежности того или другого соединения к первой, второй или третьей группе комплексов может также служить возможность теоретического вычисления какого-нибудь свойства, напр., теплоты образования, из соответствующих экспериментальных данных.

Таблица 2

Атомная восприимчивость платины и палладия  
в различных соединениях

Исходное соединение	$M\chi \cdot 10^6$
[Pt 4 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> . . . . .	— 7.8
[Pt 2 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> . . . . .	— 23.1
[Pt 2 NH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] . . . . .	— 9.8
[Pt 2 NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> Cl] . . . . .	— 15.7
K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] . . . . .	— 24.6
[Pt 6 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>4</sub> . . . . .	— 4.6
[Pt 5 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> . . . . .	— 13.6
[Pt 4 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	— 17.6
K <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] . . . . .	— 10.6
[Pd 2 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> . . . . .	— 1.8
[Pd 4 NH <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> * . . . . .	+ 17

позволяет, наконец, подойти к решению вопроса о соотношениях в недрах комплексных молекул и ионов. Согласно Паулингу, ион двухвалентной платины должен быть парамагнитен и обладать моментом,

Таблица 3

Магнитные моменты, вычисленные по Паулингу

Ионы	Моменты для разных видов связи		
	Ион или 4 sp <sup>3</sup>	4dsp <sup>2</sup>	6d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>
Fe <sup>III</sup> , Ru <sup>III</sup> , Os <sup>III</sup> , Ir <sup>IV</sup> . . . . .	5.91	3.88	1.73
Fe <sup>II</sup> , Co <sup>III</sup> , Ru <sup>II</sup> , Rh <sup>III</sup> , Pd <sup>IV</sup> , Ir <sup>III</sup> , Pt <sup>IV</sup> . . .	4.90	2.83	0.00
Ni <sup>II</sup> , Pd <sup>II</sup> , Pt <sup>II</sup> . . . . .	2.83	0.00	—

\* Найдено путем пересчета из данных измерения соединения [Pd 4 NH<sub>3</sub>] [PdCl<sub>4</sub>].

равным 2.83\*. Вычисленные Паулингом моменты на ряде ионов вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными (соединения никеля, меди, железа). Между тем, по нашим данным, хорошо совпадающим с имеющимися в литературе данными некоторых других авторов, Pt во всех своих соединениях диамагнитна. Тем самым мы можем сделать важный и интересный вывод о том, что платина в комплексах во всяком случае очень сильно поляризована, так что связь по типу должна быть близка к гомеополярной. С другой стороны, Pd в своих соединениях менее диамагнитен, чем Pt; в ионе  $[Pd\ 4\ NH_3]^{++}$  он даже обнаруживает остаточный парамагнетизм. Отсюда можно сделать заключение о том, что Pd менее сильно уклоняется от состояния иона, чем Pt. В терминах электростатической теории это можно выразить словами, что поляризуемость Pd меньше поляризуемости Pt. В терминах волновой механики это же обстоятельство выражается так: электронные пары, образуемые Pd, менее устойчивы и прочны, нежели соответствующие пары у Pt.

Этот вывод из наших магнитных измерений наилучшим образом согласуется с химическими и электрохимическими данными, согласно указывающими на то, что палладий из всех металлов платиновой группы является наиболее электроположительным. Если мы далее перейдем от палладия к никелю, то мы увидим, что здесь аммиачные комплексы уже парамагнитны и что в них никель уже определенно является ионом.

Вычислено Паулингом для иона  $Ni^{++} : \mu_s = 2.83$   
Найдено экспериментально  $[Ni\ 4\ NH_3]SO_4 : \mu_s = 2.63$

Таким образом, магнитные данные, повидимому, вообще позволяют решать вопрос о характере координативной связи. Эти соотношения можно было бы рассмотреть и на примере других комплексообразующих металлов, например, кобальта, иридия, хрома и т. д., но за недостатком времени я ограничусь сказанным. Исключительный интерес, однако, представляет то обстоятельство, что характер связи, повидимому, определяет форму молекулы.

Если взять весьма актуальный и наиболее интересующий меня лично вопрос о форме комплексов с координационным числом 4, то энергетическое рассмотрение баланса сил притяжения и отталкивания для случая 4-х ионов, координированных около центрального пятого, приводит к тому, что наиболее устойчивым расположением должно быть тетраэдрическое. Если вводить в рассмотрение также поляризацию координированных групп при неполяризующемся или слабо поляризующемся центральном ионе, то, как показали работы Фан-Аркеля, форма молекулы остается неизменной. Произойдет лишь упрочнение связи. Этим объясняется тот факт, что химия углерода стоит под знаком тетраэдра. Если же центральный атом способен поляриз-

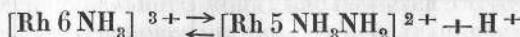
\* L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., vol. 53, 1367 (1931).

ваться, или если (в терминах волновой механики) он способен давать электронные пары с участием энергетически более глубоких электронов группы d, то энергия его поляризации и обуславливает отклонение от наиболее симметричного тетраэдрического расположения. При этом, чем поляризуемость больше, тем более стойким и характерным должно быть это уклонение, приводящее к возникновению плоскостной конфигурации. А так как из наших магнитных данных следует, что поляризуемость Pt<sup>II</sup> очень велика, то именно здесь следует ожидать характерного плоскостного расположения. Те же данные указывают на то, что степень поляризации палладия меньше. Следовательно, плоскостная конфигурация у него, хотя и должна быть, все же она должна быть менее характерной, и уклонения от нее должны быть выражены сильнее, чем у Pt. Вполном согласии с этим стоит то обстоятельство, что у платины цис-транс-изомерия выражена чрезвычайно характерно, между тем как у палладия она, несмотря на усилия ряда исследователей, до самого последнего времени оставалась не открытой. Лишь теперь, как бы специально для сессии, мне удалось получить изомерные палладозамины, которые, по всей видимости, стоят друг к другу в отношении геометрической изомерии. Одна из этих солей возникает в условиях получения соли Пейроне, другая в условиях получения соли второго основания Рейзе. Обе соли различаются по кристаллической форме и по растворимости. Сравнительное изучение их отношения к различным химическим реагентам производится в настоящее время. В отличие от соответствующих изомеров платины эти изомеры очень легко превращаются друг в друга. Что касается никеля, то в соединениях [Ni 4 NH<sub>3</sub>] X<sub>2</sub> он содержится в виде иона, так что ожидать изомерии соединения [Ni 2 NH<sub>3</sub>] X<sub>2</sub>] оснований не имеется. Это первая группа работ по физической химии комплексов, ведущихся в Платиновом институте.

Переходу ко второй группе работ, а именно к работам по изучению кислотных и основных свойств комплексов.

Из всего вышесказанного следует, что внесение молекулы аммиака в поле положительного иона должно сопровождаться ее поляризацией, причем азот притягивается центральным ионом, а водороды отталкиваются. С этой точки зрения становятся понятными найденные в нашей лаборатории факты наличия кислотных свойств у аммиакатов ряда многовалентных металлов, в частности трехвалентного родия и четырехвалентной платины. В водном растворе аммиак является основанием, благодаря тому, что его молекула связывается с H-ионами, причем освобождается эквивалентное количество гидроксильных ионов. В комплексах аммиак вместо H-иона уже присоединен к иону металла, поэтому основные свойства его тем самым ликвидированы. Наоборот, здесь на первый план выступает его природа как водородистого соединения, способного проявлять кислотные свойства. Наиболее существенную роль при этом играет сила электрического поля центрального иона. Степень диссоциации NH<sub>3</sub>, помещенного в поле двухвалентной платины, хотя, несомненно, возрастает, но не в такой мере, чтобы обнаружилась могущая быть измеренной кислотность. В поле

трехвалентных ионов, в частности Rh (а также Co) уже отмечается слабо выраженная кислотность, обусловленная диссоциацией по уравнению:



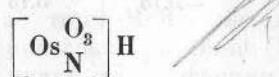
константа диссоциации гексамина родия оказывается равной  $7.2 \cdot 10^{-12}$ . Если же поместить аммиак в поле четырехвалентной платины, то здесь мы уже имеем весьма резкую кислотность. Константы диссоциации гексамина и пентамина четырехвалентной платины оказываются порядка константы диссоциации борной кислоты. Соответствующие данные приведены в табл. 4 (см. также табл. 5 и 6).

Таблица 4

Ф о р м у л а	pH 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  $\text{PtCl}_4\text{nNH}_3$ , два из которых очень трудно растворимы.

Еще большее увеличение заряда центрального иона должно привести к еще более сильно выраженному увеличению диссоциации  $\text{NH}_3$ . Примером может служить осмиамовая кислота, где восемивалентный Os сгоняет с  $\text{NH}_3$  все три водорода:



Кроме заряда центрального иона есть еще и другие факторы, определяющие кислотность. В первую очередь должен быть упомянут заряд всего комплексного иона в целом. Если рассмотреть ряд катионов аммиакатов четырехвалентной платины, то мы увидим, что наиболее сильными кислотными свойствами обладает гексамиин, затем идут пентамиин и тетрамин; диамин в водном растворе не обнаруживает кислотных свойств, однако они, проявляются в щелочных растворах. Отмеченная последовательность в силе кислотной функции и объясняется зарядом комплексного иона, ибо при отщеплении H-иона

Таблица 5

[Pt 6 NH<sub>3</sub>]Cl<sub>4</sub>; t° = 20°; индикатор — метилпрот

Концентр.	pH	K = $\frac{[H^+]^2}{C}$	% диссоциир. ионов [Pt6NH <sub>3</sub> ] <sup>4+</sup>
C = $\frac{M}{159} = 0.63 \cdot 10^{-2}$	5.5	1.63 · 10 <sup>-9</sup>	0.05
C = $\frac{M}{318} = 0.32 \cdot 10^{-2}$	5.6	1.95 · 10 <sup>-9</sup>	0.08
C = $\frac{M}{636} = 0.16 \cdot 10^{-2}$	5.8	1.58 · 10 <sup>-9</sup>	0.10
C = $\frac{M}{1272} = 0.08 \cdot 10^{-2}$	5.9	1.99 · 10 <sup>-9</sup>	0.16

Таблица 6

[Pt 6 NH<sub>3</sub>]Cl<sub>4</sub>; C =  $\frac{M}{500}$ ; индикатор — метилпрот

t°	Видим. pH	ΔpH	Исправл. pH	K = $\frac{[H^+]^2}{C}$	% диссоциир. ионов [Pt6NH <sub>3</sub> ] <sup>4+</sup>
20	5.8	0	5.8	1.27 · 10 <sup>-9</sup>	0.079
30	5.7	-0.05	5.65	2.5 · 10 <sup>-9</sup>	0.089
50	5.3	-0.15	5.15	2.5 · 10 <sup>-8</sup>	0.143

от [Pt6NH<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> остается трехвалентный положительный ион [Pt 5 NH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, к которому водородному иону обратно присоединиться труднее, чем к двухвалентному или одновалентному. Элементарное вычисление, произведенное на основании чисто кулоновского отталкивания, приводит к прекрасному совпадению с наблюденным на опыте различием кислотности отдельных катионов.<sup>1</sup>

Крупный общий интерес этих данных заключается в том, что описанное явление далеко не ограничивается одним аммиаком, но

<sup>1</sup> См. А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман. ЖФХ, т. II, вып. 1, стр. 161 (1931).

вообще относится к координированным группам типа RH, т. е. содержащим способный к отщеплению протон. Подобное же отношение (т. е. появление кислотных свойств в результате помешания группы типа RH в поле центрального иона) наблюдается также на воде, метиламине, этиламине, гидроксиметиламине, диметилглиоксими, а также на ионе  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , степень диссоциации которого также увеличивается в результате внедрения во внутреннюю сферу комплекса.<sup>1</sup> Во всех случаях мы имеем дело с одним и тем же процессом, протекающим по схеме:



Всякий комплекс, содержащий группу RH, принципиально будет кислотой, всякий комплекс, содержащий группу R, например OH, NH<sub>2</sub> и т. п. будет основанием, а всякий комплекс, одновременно содержащий группы RH и R, должен обладать амфотерными свойствами, как это было нами обнаружено на примере



Положение константы равновесия в уравнении (1) будет определяться при прочих равных условиях, главным образом, следующими факторами: 1) зарядом центрального иона, 2) зарядом комплексного иона и 3) степенью диссоциации координированной группы RH, которая может быть в первом приближении измеряма степенью диссоциации молекулы или иона RH в свободном состоянии.

В сходственно построенных комплексах, в которых расстояние  $r$  от центрального иона до лабилизируемого протона одинаково, гидрат будет более сильной кислотой, чем аммиакат, а биоксалат более сильной кислотой, чем гидрат. Нам удалось даже установить количественное соотношение между степенями диссоциации комплексно связанных аммиака и воды. Это соотношение было найдено на примере соединений Rh<sup>III</sup> и оказалось применимым к соединениям Pt<sup>IV</sup> и Co<sup>III</sup>. Соотношение констант диссоциации равно 10<sup>5</sup>, так что оказывается возможным по Р<sub>H</sub> гидрата вычислять Р<sub>H</sub> аммиаката и наоборот. Существующее со времен Абегга деление координированных групп на «Neutralteile» и «saure Reste» должно быть пересмотрено в том смысле, что всякий комплекс типа MeRH находится в равновесии с комплексом типа MeR. Теоретически уравнение (1) должно быть применимо ко всем комплексным ионам, заключающим кислотные остатки. Лишь указанные выше три фактора решают вопрос о положении константы равновесия, т. е. о том, будет ли данный комплексный ион практически обнаруживать кислотные или основные свойства. Даже K<sub>a</sub>[PtCl<sub>4</sub>] должен был бы обладать основными свойствами за счет присоединения ионов H<sup>+</sup> к координативно связанным хлорам. Это практически не наблюдается лишь благодаря тому, что в водном растворе HCl практически нацело диссоциирована уже сама по себе, в поле же

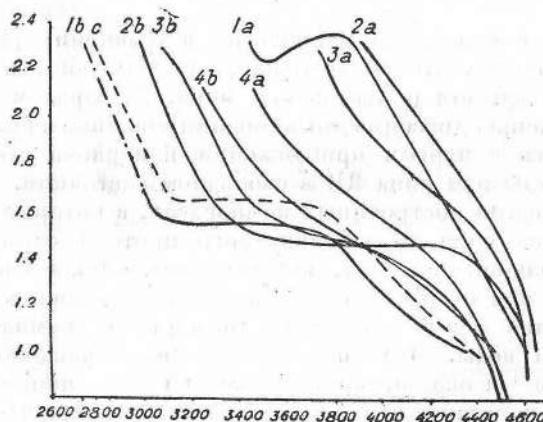
<sup>1</sup> См. А. А. Гринберг. Изв. Инст. изуч. плат., вып. 8, стр. 104 (1931).

Pt<sup>II</sup> эта диссоциация должна была бы еще возрасти. Однако, для ряда анионов слабых кислот есть все основания ожидать подобного эффекта.

Если принять во внимание то обстоятельство, что каждый катион при растворении в каком-нибудь растворителе RH, молекулы которого обладают дипольными свойствами, будет их координировать со всеми вытекающими последствиями, то станет ясно, что полученные в нашей лаборатории данные чрезвычайно расширяют экспериментальную базу электростатической теории кислот и оснований, впервые предложенной Косслем. Этого вопроса я подробно касался в докладе, прочитанном на VIII Физико-химической конференции в Ленинграде в декабре 1931 г.

Обнаруженные нами кислотные свойства аммиакатов платины, а также основные свойства соответствующих амидов делают понятным открытый мной восемь лет тому назад<sup>1</sup> факт наличия у этих соединений индикаторных свойств (см. табл. 7). В свете новейших данных

Таблица 7



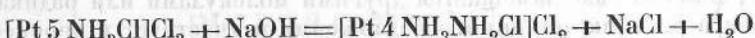
1 a	[Pt <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> Cl] <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>
1 b	" + 1NaOH
2 a	[Pt <sub>6</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>
2 b	" + 1NaOH
3 a	[Pt <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> OH] <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>
3 b	" + 1NaOH
4 a	[Pt <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
4 b	" + 1NaOH
C	[Pt <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

оказывается возможным вновь критически рассмотреть провозглашенный Ганчем принцип, что процесс электролитической диссоциации не влияет на спектр. Этот принцип в общей форме неверен. Он верен в первом приближении для соединений гетерополярных, состоящих из

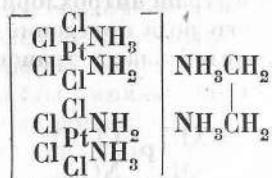
<sup>1</sup> См. A. Grünberg. Ztschr. anorg. Chem., 138, 333 (1924).

ионов уже в твердом состоянии, что же касается случаев, где процессу диссоциации подвергается соединение не чисто гетерополярное, где так сказать, диссоциация идет «с мясом», там процесс диссоциации может весьма резко отражаться на спектре. Такие соотношения как раз имеют место для отщепления водорода от комплексно связанного аммиака с образованием амидогруппы.

Кислотные свойства аммиака и основные свойства амидов изучались нами с помощью метода определения концентрации водородных ионов. В последнее время удалось пойти значительно далее. Поскольку аммиакаты платины представляют собою кислоты, они должны обладать целым рядом соответствующих свойств, характерных для кислот. Недавно мне удалось протитровать  $[Pt\ 6\ NH_3]Cl_4$  и  $[Pt\ 5\ NH_3Cl]Cl_3$  едким натром в присутствии индикатора нитрамина. Водородные ионы комплекса на холду титруются количественно с удовлетворительной точностью. Самый характер процесса нейтрализации в этом случае очень своеобразен, ибо продуктом титрования кислоты сильным основанием в данном случае является слабое основание, соль и вода, по схеме:



Протитровав гексамин в присутствии нитрамина, мы можем добавить метилрота и обратно количественно оттитровать освободившееся основание — амид. Процесс этот может быть повторен произвольное число раз. Далее, эти аммиакаты, будучи кислотами, должны давать соли, и — что может быть на первый взгляд особенно поразительно — аммонийные соли. Опыты по получению аммонийных солей аммиакатов ведутся нами в настоящее время, и уже есть основания предполагать, что эти продукты действительно удастся изодировать. Одно из соединений такого типа описано в литературе.<sup>1</sup> Оно синтезировано Черняевым при действии этилендиамина на  $Pt\ 2\ NH_3Cl_4$ , причем получилось соединение:

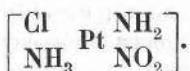


Подобные соединения должны быть не исключением, но общим правилом, и их существование является логическим следствием наличия у аммиакатов  $Pt^{IV}$  кислотных свойств. Эти данные, быть может, позволят в некоторых случаях подойти к пониманию роли избыточных молекул аммиака в аммиакатах с высоковалентным центральным ионом.

Перехожу к следующей группе работ, посвященных систематическому изучению электропроводности комплексных соединений. Со

<sup>1</sup> Изв. Инст. изуч. плат., вып. 8, стр. 65 (1931).

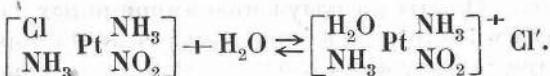
времен Вернера измерение молекулярной электропроводности является одним из важнейших методов определения структуры комплекса, в частности же типа ионного распада. Как известно, по теории Вернера соли типа  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  должны быть неэлектролитами, ибо все заместили непосредственно связаны с центральным ионом. Исследования, произведенные в лаборатории института Черняевым и Хорунженковым, показали, что в некоторых совершенно определенных случаях соединения этого типа представляют собой не неэлектролиты, а полуэлектролиты, т. е. соединения, по величине проводимости занимающие промежуточное положение между типичными неэлектролитами и бинарными электролитами. Типичными представителями этих полуэлектролитов являются транснитрохлориды двухвалентной платины, т. е. соединения типа:



В данном случае хлор, расположенный в трансположении к нитрогруппе, с легкостью замещается другими молекулами или радикалами, вступает в реакцию обменного разложения и участвует в перенесении тока через раствор

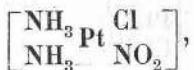
$$\mu_{1000} = 41.8 \text{ mho при } 25^\circ.$$

Мы здесь имеем дело с электролитической диссоциацией из внутренней сферы, происходящей по уравнению:



Электропроводность не меняется со временем, так что равновесие практически устанавливается моментально. В изменении своей электропроводности с разведением транснитрохлориды следуют закону разведения Оствальда. Подобного рода поведение оказалось типичным для многочисленных представителей класса транснитрохлоридов.

Циснитрохлориды типа:



где, стало быть, нет явления лабилизации хлора противолежащей нитрогруппой, ведут себя как обычные неэлектролиты.

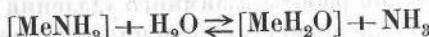
Эти результаты представляют интерес во многих отношениях: во-первых, они являются наглядным доказательством явления трансвлияния, о котором говорил И. И. Черняев, и которое может быть сделано до некоторой степени понятным, если учесть неодинаковую поляризуемость координированных групп, влекущую за собой смещение центра тяжести положительных и отрицательных зарядов в комплексном ионе; во-вторых, они лишний раз свидетельствуют о том, что ионизация

в водном растворе обусловлена предварительной гидратацией; наконец, в-третьих, мы имеем здесь целый класс соединений, которые с полным правом заслуживают названия слабых солей. В то время как слабых кислот и слабых оснований, подчиняющихся закону разведения Оствальда, известно очень много, «слабые соли» в неорганической химии представлены очень слабо, хотя самое понятие слабой соли введено в употребление Вальденом еще около 1912 г. на основании исследований свойств электролитов в не водных растворах. В соединениях типа транснитрохлоридов мы имеем целый класс слабых солей, причем их особенности совершено определенным образом связаны со структурой.

В общем, можно сказать, что для водных растворов комплексов характерны следующие виды равновесий:

1) Равновесие ионное

2) » сольватационное типа



или



и 3) Равновесие типа



Равновесия первого типа, повидимому, подчинены тем же законам, что и для сильных электролитов вообще. Равновесия второго и третьего типа управляются в основном электростатическими факторами.

Роль электростатических факторов в равновесиях второго рода сводится к тому, что заряд, радиус и поляризационные свойства центрального иона определяют преимущественную прочность связи той или иной координированной группы по сравнению с молекулами растворителя. Если центральный ион обладает большим радиусом, малым зарядом и к тому же оболочкой типа благородного газа (случай щелочных и щелочноземельных металлов), то эти обстоятельства определяют большую устойчивость гидратов по сравнению с аммиакатами или аминагами, ибо молекулы аммиака или аминов обладают меньшим перманентным дипольным моментом, нежели вода. Если же центральный ион не обладает оболочкой типа благородного газа, то здесь на первый план выступают индуцированные дипольные моменты, которые и обуславливают большую прочность аммиакатов по сравнению с гидратами ( $R_{\text{NH}_3} > R_{\text{H}_2\text{O}}$ ).<sup>\*</sup> Иногда, повидимому, приходится сталкиваться также с влиянием пространственного фактора (меньшая устойчивость пентамииниодидов по сравнению с бромидами и хлоридами). Факторы, определяющие положение равновесий третьего рода, были уже разобраны выше.

Кроме изучения «мокрых» равновесий в институте велись и ведутся работы по изучению взаимодействия сухих солей с аммиаком.

\*  $R$  = молекулярная рефракция.

Система твердая соль-аммиак была предметом многочисленных исследований Эфраима и особенно школы Бильца в Ганновере. Эти работы, однако, совершенно не затронули области наиболее типичных комплексообразователей, в частности же металлов платиновой группы. Этот существенный пробел и восполняется работами института. Пока была изучена термическая диссоциация аммиачных соединений двухвалентной платины, относящихся к тетра-, три- и диаминовому типу. Совокупность исследований над системой: твердая соль-аммиак привела к следующим представлениям о механизме взаимодействия газообразного аммиака с кристаллическими солями (представление это в основном применимо также и к случаю кристаллогидратов): присоединение аммиака к соли сопровождается, во-первых, работой расширения решетки (раздвигание ионов). Этот процесс идет с затратой работы  $E$ . Во-вторых, происходит присоединение аммиака к катиону соли, причем освобождается энергия  $A$ . Работа  $E$  может быть, согласно Бильцу и Гримму, представлена в виде чисто электростатической работы взаимного удаления двух разноименно заряженных ионов. Если по мере изменения расстояния между разноименно заряженными ионами имеет еще место их взаимная поляризация, то этот член  $D$  также должен быть учтен при определении величины энергии раздвигания решетки. В общем получается соотношение:

$$Q = A - E - D,$$

где  $Q$  — теплота образования комплекса.

Если членом  $D$  можно пренебречь (соли щелочных и щелочноземельных металлов), то остается выражение  $Q = A - E$ .

Так как величина  $A$  для данного катиона постоянна, и так как величина  $E$  обратно пропорциональна радиусу аниона, то естественно, что у аммиакатов щелочных и щелочноземельных металлов теплота образования, а следовательно и устойчивость аммиакатов возрастает в последовательности  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ . Это так называемые нормальные ряды, согласно терминологии Бильца. Если же взаимная поляризация катиона и аниона велика, то членом  $D$  не только нельзя пренебречь, но он становится главным определяющим фактором устойчивости и симбатной ей теплоты образования. Для платины, по нашим же собственным данным, должен иметь место этот последний случай, и, действительно, мы здесь имеем типичный обращенный ряд (устойчивость падает в ряду  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ). Зависимость устойчивости тетраминового ядра от природы аниона дана на прилагаемой таблице 8. Легкость, с которой анионы вступают в комплекс, вытесняя аммиак, в общем симбатна их молекулярной рефракции и величине электрородства. В качестве продуктов нагревания тетраминов, как правило, образуются трансдиамины, причем, как мы показали на примере хлоридов, бромидов и иодидов, наблюдается гетерогенное равновесие — образуются моновариантные системы. Измерение упругости пара при двух температурах позволило вычислить теплоты образования тетраминов платины из трансдиаминов и аммиака. Величины теплот образования падают от хлоридов к иодиду. Сопоставление полученных величин

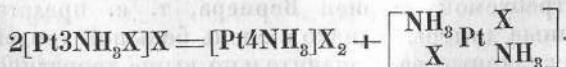
Таблица 8

Кислотн. остаток	[Pt 4 NH <sub>3</sub> ]X <sub>2</sub>	[Pt 3 NH <sub>3</sub> ]X	X Pt NH <sub>3</sub> X NH <sub>3</sub> cis	X Pt NH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> X trans
SCN . . .	117	—	—	—
J . . .	138	—	166	212
NO <sub>2</sub> . . .	145	137	209	NH <sub>3</sub> не выдел.
Br . . .	166	—	214	227
Cl . . .	178	171	228	227
CrO <sub>4</sub> . .	218	—	—	—
SO <sub>4</sub> . . .	225	—	—	—

В таблице приведены температуры начала выделения аммиака.

теплот образование с данными Изамбера для палладия дало возможность произвести количественное сравнение степени устойчивости аналогичных соединений обоих металлов. Замечательно, что, если мы имеем дело с двухвалентными анионами, не могущими по стереохимическим условиям стать в трансположение (сульфат, хромат), то здесь равновесия уже нет, и наблюдается лишь полное разрушение комплекса при высокой температуре. Наличие или отсутствие равновесия в конечном счете определяется пространственным фактором. Численные величины упругости пара [Pt4NH<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> даны на табл. 9.

Триамины менее устойчивы, чем тетрамины и не находятся в равновесии с продуктами их термического разложения. При нагревании триаминов имеет место распад их на тетра- и транзиамины по схеме:



Здесь, стало быть, наблюдается нечто вроде правила Лютера-Байкова для побочной валентности. Громадную роль при определении температуры разложения играет присутствие влаги.

Очень важную группу физико-химических работ в области комплексных соединений составляют работы по определению молекулярных весов. Об этих работах упоминал уже И. И. Черняев. Поэтому я ограничусь только перечислением достигнутых результатов. Эти работы, во-первых, позволили дать экспериментальное физико-химическое доказательство справедливости теории Вернера в той ее части, которая касается соединений двухвалентной платины. Доказательство это было

Таблица 9

Данные по упругости пара  $[Pt\ 4\ NH_3]Cl_2$  при 190 и 207°\*

190°		207°	
V см <sup>3</sup>	P мм	V см <sup>3</sup>	P мм
30.4	49	35.0	113
31.2	53	34.1	104
31.1	60	35.4	101
29.9	51	14.2	122
		10.3	110
Вср. 53		Вср. 110	

чрезвычайно актуальным, ибо оно позволило отстоять теорию Вернера против целого ряда покушений на нее со стороны некоторых немецких авторов. Во-вторых (это еще не опубликовано), произведенные мною опыты по измерению молекулярных весов комплексов палладия позволили установить несостоительность утверждений Крауса, писавшего, что ему удалось найти геометрическую изомерию у этиламиновых и паридиновых соединений палладия. На самом деле описанные Краусом соединения стоят друг к другу в отношении полимерии. Наконец, в этом году мне удалось определить молекулярные веса солей типа Магнуса, первый представитель которых — зеленая соль Магнуса, был синтезирован в 1828 г. Были сделаны определения молекулярного веса солей  $[Pt4Py][Pt(SCN)_4]$  и  $[Pt4Py][PdCl_4]$  в феноле. Полученные результаты показывают, что эти соединения действительно обладают структурой, требуемой теорией Вернера, т. е. представляют собой координационные димеры, однако с очень большой тенденцией к ассоциации. Молекулярные веса значительно выше теоретических.

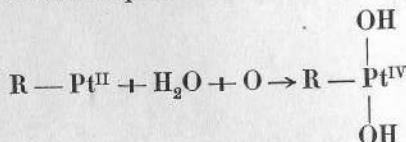
	Теория	Найдено
Для $[Pt4Py][Pt(SCN)_4]$	938. 4	1303; 1311
Для $[Pt4Py][PdCl_4]$	759. 7	1035; 981.

Эта выраженная уже в растворе сильная ассоциация позволяет вывести заключение о том, что в твердом состоянии эти соли ассоциированы чрезвычайно сильно, чем и объясняется характерная для этого класса соединений крайне малая растворимость. Ассоциация этих

\* Упругость пара определялась по методу закалки равновесия. См. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Инст. изуч. плат., вып. 9, стр. 80 (1932).

соединений обусловлена ненасыщенностью группировок  $[Pt4A]$  и  $[PtCl_4]$ . Взаимное насыщение двух ненасыщенных радикалов, повидимому, является также причиной появления аномальных окрасок, являющихся наряду с трудной растворимостью вторым характерным признаком солей этого типа.

Наконец, последняя группа производящихся в институте физико-химических работ в области комплексных соединений состоит в изучении механизма окисления и восстановления комплексов. Работы в этом направлении сейчас в полном ходу, и уже получен целый ряд существенно важных результатов. Я, однако, позволю себе остановиться только на одном из них, имеющем некоторое практическое значение. Опыты, произведенные мной совместно с Б. В. Птицыным, показали, что соединения двухвалентной платины могут в ряде случаев быть количественно окисляемы перманганатом калия по схеме:



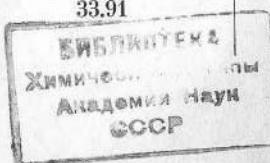
В очень большом числе случаев эта реакция может быть применена для объемного определения платины.

Таблица 10

Данные по объемному определению двухвалентной платины путем титрования перманганатом

Формула	Теорет. % Pt	Найд. % Pt
$K_2[PtCl_4]$ . . . . .	46.99	47.04
$[Pt\ 4\ NH_3]Cl_2$ . . . . .	58.42	58.74
$[Pt\ 2\ NH_3Cl_2]$ cis . . . . .	65.04	65.91
$[Pt\ 2\ NH_3Cl_2]$ trans . . . . .	65.04	64.83
$[Pt\ 4\ NH_3][PtCl_4]$ . . . . .	65.04	65.01
$[Pt\ 4\ NH_3][PtNH_3Cl_3]_2$ . . .	65.04	65.29
$[Pd\ 4\ NH_3][PtCl_4]$ . . . . .	38.15	38.19
$[Pt\ 4\ NH_3][RhAcCl_5]^*$ . . .	33.39	33.42
$[Pt\ 4\ NH_3][RhNH_3Cl_5]$ . . .	34.82	35.17
$[Ni\ 3\ En][PtCl_4]$ . . . . .	33.91	34.06

\* Ac = ацетонитрил.



Точность определения вполне удовлетворительна (см. табл. 10). Хотя этот метод и не может эквивалентно заменить применяемый ныне весовой метод определения платины прокаливанием, но в целом ряде случаев он имеет перед ним преимущество. В особенности это имеет место тогда, когда подлежащий анализу продукт, кроме платины, содержит еще другие не титрующиеся металлы. Есть все основания надеяться, что дальнейшее развитие этого метода (в частности расширение его на соединения трехвалентного иридия) сможет содействовать упрощению столь трудной задачи определения платиновых металлов при совместном их присутствии.

НО

300 — 8 — 6 — ОН + 80 — 6

НО

изд. 2108

Цена 2 руб.

ИЗДАНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР  
ПО ПЛАТИНЕ

**С. Ф. Жемчужный.** Получение чистой платины и ее свойства. Электропроводность сплавов платины с металлами платиновой группы. Ц. 95 коп. (*Распродано*).

Из серии „Материалы для изуч. естеств. произв. сил СССР“. № 18. 1916

**С. Ф. Жемчужный.** Исследование структуры самородной платины. Ц. 80 коп.

Из серии „Материалы для изуч. естеств. произв. сил СССР“. № 88. 1920.

**Ф. Ю. Левинсон-Лессинг.** Платина. 1922.

Из серии „Богатства России“. Ц. 30 коп.

**Н. К. Высоцкий.** Платина и районы ее добычи.

Из серии „Естественные производительные силы СССР“. Том 11.

Часть I. Платина в промышленности и торговле. 1923. Ц. 1 р. 50 к.

Часть II и III. Минералы и руды платины Геологическая характеристика месторождений платины. 1923. Ц. 8 р. 50 к.

Часть IV. Обзор районов добычи платины на Урале. 1925. Ц. 5 р. 80 к.

Часть V и VI. Обзор других районов. (*Подготовка к печати*).

**Аналитическая комиссия Платинового института.** Методы анализов металлов платиновой группы. 1926. Ц. 2 р.

**Известия Института по изучению платины и других благородных металлов:** вып. 1, 1920 (*распрод.*); вып. 2, 1921, ц. 95 коп.; вып. 3, 1924 (*распрод.*); вып. 4, 1926 (*распрод.*); вып. 5, 1927 (*распрод.*); вып. 6, 1928, ц. 4 р. 50 к.; вып. 7, 1929, ц. 4 р. 20 к.; вып. 8, 1931, ц. 5 р.; вып. 9, 1932, ц. 4 р.; вып. 10, 1932, п. 2 р.

---

Склад изданий

Сектор распространения Издательства  
Академии Наук СССР

Ленинград, В. О., Тучкова наб., 2. Телеф. 5-92-62