

А. А. ГРИНБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ

Как известно, палладий является ближайшим аналогом платины. Однако, в то время как комплексные соединения платины изучены весьма подробно, соответствующие соединения палладия исследованы относительно мало. Между тем, не подлежит сомнению, что изучение химии комплексов палладия может дать очень много для всей совокупности вопросов химии комплексных соединений и, в частности, для стереохимии элементов с координационным числом 4. Ввиду этого, я уже несколько лет тому назад начал систематические исследования в этом направлении. Так как в самое последнее время заграницей было сделано несколько аналогичных работ, то я решил опубликовать имеющийся у меня экспериментальный материал, не дожидаясь его окончательного округления.

Следующие проблемы химии палладия представлялись мне подлежащими разрешению в первую очередь: как для двух-, так и для четырехвалентной платины известны переходные ряды типа Вернера-Миолати, причем все промежуточные члены этих рядов получены и химически охарактеризованы. Плато- и платидиаммины существуют при этом в двух формах, стоящих друг к другу в отношении геометрической изомерии. Как природа этой изомерии, так и распределение теоретически выводимых формул между обеими реально существующими модификациями могут считаться прочно установленными.

Условия возникновения обеих изомерных форм и способы определения конфигурации вполне разработаны. У палладия — картина совершенно иная. Во-первых, сколько-нибудь изучены лишь соединения двухвалентного палладия. Для четырехвалентного палладия известны только двойные соли типа $K_2[PdCl_6]$ и кроме этого, имеется одно лишь литературное указание¹ на существование очень неустойчивого амината состава Pd_2PyCl_4 ; однако, и для двухвалентного палладия известны лишь представители следующих типов соединений: $[Pd_4A]X_2$, $[Pd_2AX_2]$, $[Pd_4A][PdX_4]$, $Me_2[PdX_4]$, $Me_2[PdX_2Y_2]$ и $Me[PdX_3]$. Долженствующие существовать, согласно теории Вернера, соединения триамминового типа

¹ Rosenheim u. Maas. Zeitschr. f. anorg. Chem., 18, 1898, 331.

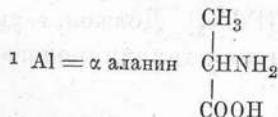
[Pd₃AX]X, а также моноамминового типа Me[PdAX₃] пока не описаны. Точно так же недостаточно выяснен вопрос о существовании геометрически-изомерных палладозаминов.

В этой работе (а также в дальнейших работах, ведущихся в настоящее время) и разрабатывались вопросы, связанные с получением недостающих моно- и триамминов, а также с поисками геометрической изомерии у соединений типа [Pd₂AX₂]. Первая проблема может считаться удовлетворительно разрешенной в том отношении, что мне удалось получить в чистом состоянии соединения моноамминового типа, а именно соли [Pt₄NH₃][PdNH₃Cl₃]₂ и K[PdAlCl₂].¹ Первая соль производится от невыделенной в свободном состоянии кислоты H[PdNH₃Cl₃], являющейся аналогом известной кислоты Косса H[PtNH₃Cl₃]. Полученные соли чрезвычайно похожи на соответствующие производные двухвалентной платины. В особенности это относится к соли [Pt₄NH₃][PdNH₃Cl₃]₂, которая по окраске и кристаллической форме почти не отличима от [Pt₄NH₃][PtNH₃Cl₃]₂. Достойно замечания, что, если заменить в описываемой соли катион [Pt₄NH₃]⁺⁺ катионом [Pd₄NH₃]⁺⁺, то мы должны получить новый координационный полимер палладозамина. Соответствующие опыты в этом направлении уже поставлены. Что касается соединений типа [Pd₃AX]X, т. е. триамминов, то мне удалось с несомненностью установить также и их существование (на примере соединения [Pd₃NH₃NO₂]₂[PtCl₄]), однако пока не удалось выделить их в совершенно чистом виде, так как они выделяются совместно с соответствующими тетрамминами. И в этом случае исследование облегчалось полнейшей аналогией кристаллической формы сходственно построенных соединений платины и палладия. Так например [Pd₄NH₃][PtCl₄] на подобие соли Магнуса кристаллизуется в иголках, между тем как



образует таблитчатые кристаллы, совершенно похожие на кристаллы соли Чугаева и Кильтыновича.

Таким образом, уже сейчас можно считать несомненным, что требования теории Вернера относительно существования промежуточных типов соединений выполняются и на примере соединений двухвалентного палладия. Соли палладия лишь отличаются по сравнению с соответствующими платосолями гораздо меньшей степенью устойчивости. Это с особенной яркостью выступает, если взглянуть на полученные нами (с С. И. Хорунженковым) цифры электропроводности водного раствора обычного палладозамина Pd₂NH₃Cl₂, который, собственно, должен был бы вести себя, как неэлектролит. При $v=1000$ и $t=25^\circ$ его молекулярная



электропроводность μ_{1000} составляет 41.7 mho. Столь значительная величина электропроводности объясняется быстро текущим гидролизом. Сопоставление данных по электропроводности различных палладиевых солей будет опубликовано несколько позднее.

Я здесь еще добавлю, что удалось синтезировать еще некоторые новые типы палладиевых соединений, а именно: соли кислоты $H[PdNO_2Cl_3]$, а также смешанный палладозамин состава $[Pd_2NH_3NO_2Cl]$.

Перейдем теперь ко второй намеченной проблеме, а именно проблеме изомерии у палладиевых соединений.

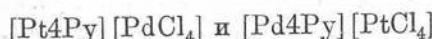
Уже с очень давних пор известно два соединения эмпирического состава $Pd_2NH_3Cl_2$. Одно из них — это розовая соль, полученная Вокеленом еще в 1813 г., а второе — это желтый палладозамин, впервые описанный в 1847 г. Фишером. Более старые авторы, занимавшиеся этим вопросом (Мюллер, Фреми, Н. С. Курнаков), полагали, что розовая соль представляет собой аналог соли Магнуса, т. е. является координационным полимером желтой модификации. В последнее время Краусс с сотрудниками выдвинул возражения против этой точки зрения. В статье с Бродкорбом он пришел к выводу, что красные соли так же, как и желтые — мономерны и, следовательно, не должны быть рассматриваемы, как аналоги соли Магнуса.¹

В последующей статье² (совместно с Мельманном) он критикует результаты своих собственных криоскопических измерений и на основании ряда опытов приходит к заключению, что, наоборот, и красной и желтой соли должна быть приписана удвоенная формула, причем обе модификации стоят друг к другу в отношении „псевдомонотропии“. На основании собственных данных я должен решительно высказаться в пользу старой точки зрения. Соль Вокелена вне всякого сомнения является координационным полимером желтого палладозамина. Это следует из сопоставления следующих фактов.

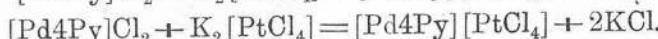
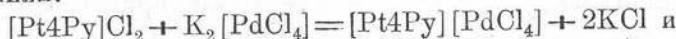
1) Розовая соль Вокслена и ее аналоги с этиламином, этилендиамином и пиридином могут быть приготовлены не только путем действия амиака или аминов на $H_2[PdCl_4]$ или $K_2[PdCl_4]$, но и по реакции прямого синтеза согласно уравнению:



2) Могут быть получены смешанные платиново-палладиевые производные типа $[Pt_4A][PdX_4]$ и $[Pd_4A][PtX_4]$. Мне, в частности, удалось приготовить соли



по уравнениям:



¹ Krauss u. Brodkorb. Zeitschr. f. anorg. Chem., 165, 1927, 73.

² Krauss u. Mählmann. Siebert's Festschrift.

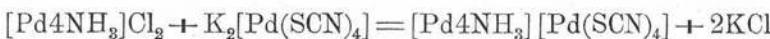
Изв. Инст. по изуч. плат., вып. 11.

Пары солей, содержащих один и тот же комплексный анион, т. е. $[Pt4Py][PdCl_4]$ и $[Pd4Py][PdCl_4]$ (аналог Вокелена), с одной стороны, и $[Pt4Py][PtCl_4]$ и $[Pd4Py][PtCl_4]$, с другой стороны, по окраске и кристаллической форме почти неразличимы. Это полнейшее сходство пиридинового аналога соли Вокелена с заведомо двуядерной солью $[Pt4Py][PdCl_4]$, в высокой степени повышает вероятность того, что и соли типа Вокелена двуядерны, т. е. что они, действительно, являются аналогами соли Магнуса.

3) При действии $AgNO_3$ на розовую соль Вокелена получается коричневый палладий — содержащий осадок, представляющий собой смесь $Ag_2[PdCl_4]$ с $AgCl$.

По отфильтровании этого осадка и прибавлении к фильтрату $K_2[PdCl_4]$ можно констатировать наличие в растворе иона $[Pd4NH_3]^{++}$ по образованию соли Вокелена. Желтый палладозамин дает при действии $AgNO_3$ не содержащий палладия осадок $AgCl$. Подобные же явления имеют место при действии $AgNO_3$ на розовые и желтые препараты солей состава: $Pd2ACl_2$, где $A = C_2H_5NH_2$, Py или этилендиамин.

4) Приготовленная мною по реакции:



розовая соль $[Pd4NH_3][Pd(SCN)_4]$ показывает в высшей степени своеобразное отношение к смешанным растворителям (в частности к смесям воды с ацетоном), которое как-раз является характерным для ее несомненно двуядерного платинового аналога (см. А. А. Гринберг и В. М. Шульман, настоящий выпуск, стр. 111 сл.).

5) Среди геометрически-изомерных платосолей типа $Pt2AX_2$ нет представителей, окрашенных в красный цвет. Уже сама по себе окраска и кристаллическая форма солей типа Вокелена с разными аминами, являются аргументами в пользу двуядерной формулы.

6) Недавно произведенные мною совместно с Я. Г. Дорфманом и И. К. Кикоиным измерения магнитной восприимчивости геометрически изомерных платосолей привели к выводу, что геометрические изомеры обладают одинаковой восприимчивостью. Между тем, восприимчивость палладозамина и соли Вокелена не вполне идентичны: они относятся друг к другу примерно так же, как восприимчивости мономеров $Pt2NH_3Cl_2$ и соли Магнуса.

7) Мною были повторены произведенные Краусом и Бродкорбом определения молекулярного веса солей состава $Pd2PyCl_2$ и $Pd2EtCl_2$.¹ Между прочим, изготовление красной соли состава $Pd2PyCl_2$ было сопряжено с очень большими затруднениями. При действии пиридина на



¹ Et = этиламин.

или $K_2[PdCl_4]$ я всегда получал желтую соль, иногда имевшую розовый оттенок.

Искомую розовую соль в конце-концов удалось приготовить путем обменного разложения $[Pd4Py]Cl_2$ с $K_2[PdCl_4]$ в очень концентрированных растворах. Что касается этиламиновых соединений, то здесь указания Краусса и Бродкорба оказались вполне воспроизводимыми. При криоскопировании в феноле как желтые, так и красные препараты обеих солей дали цифры, указывающие на мономолекулярность, а именно следующие:

Таблица 3

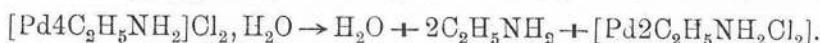
	Навеска соли в г	Навеска фенола в г	Δ	Найд. M	Примечания
1) $Pd2EtCl_2$. Теор. мол. вес = 267.7					
а) Желтый препарат	0.1157	11.3	0.252°	292	Растворение идет очень легко
б) Розовокрасный препарат	0.1039	12.1	0.225°	275	Растворение идет очень трудно и медленно; требуется долгое сильное перемешивание. Раствор окрашен в желтый цвет со слабо-зеленоватым оттенком
2) $Pd2PyCl_2$. Теор. мол. вес = 335.7					
а) Желтый препарат	0.1338	11.1	0.250°	347	Растворяется легко
б) Красный препарат	0.1087	11.8	0.170	390	Растворяется медленно и с трудом

Резкое изменение окраски розовокрасных солей при внесении в фенол побудило меня поставить специальные опыты с палладотетраминами.

Оказалось, что снежнобелые кристаллы соединения



при соприкосновении с фенолом тотчас же желтеют, отщепляя 2 молекулы этиламина. При этом имеет место следующий процесс:



То же самое происходит и с $[Pd4Py]Cl_2$. Эти опыты с полной несомненностью показывают, что палладогетраминовая группировка при растворении в феноле разрушается с отщеплением двух молекул амина. Принимая во внимание это обстоятельство, нужно признать, что определенные в феноле величины молекулярного веса не имеют большого значения.

Это становится еще более ясным, если принять во внимание результаты произведенных мною в феноле измерений молекулярного веса соли



Для этой соли получены следующие данные:

Таблица 2
Теор. мол. вес для $[\text{Pt}4\text{Py}][\text{PdCl}_4] = 759.7$

Навеска соли в г	Навеска фенола в г	Δ	Найд. M
0.1497	12.7	0.082°	1035
0.1019	12.9	0.058	981

Полученные цифры указывают на то, что соль $[\text{Pt}4\text{Py}][\text{PdCl}_4]$ обнаруживает нормальный для двуядерного комплекса молекулярный вес, однако с сильно выраженной тенденцией к ассоциации. Фактор ассоциации составляет около 1.4. Совершенно очевидно, мы здесь имеем дело с аналогом соли Магнуса. При растворении в феноле соль не разлагается, так как молекулы пирилина удерживаются при платине гораздо крепче, чем при палладии. Розовокрасные препараты солей состава $\text{Pd}2\text{PyCl}_2$ и $\text{Pd}2\text{EtCl}_2$ только потому оказываются в феноле, мономолекулярными, что они при этом деполимеризуются в желтые мономеры за счет отщепления двух молекул амина от катиона и присоединения их к аниону. Уместно здесь вспомнить, что подобные явления деполимеризации координационных полимеров известны и для платины. Если прибавить к фенольному раствору соединения $[\text{Pd}4\text{Et}][\text{PdCl}_4]$ значительный избыток эфира, то наблюдается выделение из раствора светло-желтого кристаллического вещества, отнюдь не похожего на исходную соль. Желтые модификации солей $\text{Pd}2\text{PyCl}_2$ и $\text{Pd}2\text{EtCl}_2$, наоборот, могут быть выделены из фенольного раствора в неизмененном состоянии.

При криоскопировании соли $[\text{Pd}4\text{Et}]\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ в феноле были, между прочим, получены указания на то, что вода в феноле имеет нормальный молекулярный вес. Специальные опыты по криоскопии чистой воды в феноле показали следующее:

Таблица 3

Навеска воды в г	Навеска фенола в г	Δ	Найд. M
0.0369	12.4	0.974°	22.0
0.0312	13.6	0.828	20.07

Таким образом, силы сцепления, действующие внутри ассоциированных молекул воды и фенола, взятых порознь, оказываются слабее сил притяжения между отдельными молекулами воды и фенола.

После всего сказанного, вопрос о взаимоотношении соли Вокелена и желтого палладозамина представляется в значительной мере выясненным.

Однако, в связи с этим, возникают очередные вопросы относительно структуры желтого палладозамина и о существовании у палладия действительной цис-транс-изомерии. Очень далеко идущая аналогия соединений двухвалентной платины и двухвалентного палладия заставляет предполагать, что и в последнем случае геометрическая изомерия должна существовать. Ее неоднократно пытались обнаружить, но в неправильно выбранных условиях, и потому тщетно. Уже много лет тому назад был возбужден вопрос, является ли желтый палладозамин аналогом соли Пейроне или хлорида второго основания Рейзе. Если бы закономерности образования изомерных платосолей были непосредственно применимы и к соединениям палладия, то уже на основании реакции получения палладозамина можно было бы вывести заключение о его транс-конфигурации. Н. С. Курнаков嘗试着 определить конфигурацию палладозамина с помощью реакции с тиомочевиной. Однако этот метод здесь не доказателен, вследствие чрезвычайной лабильности заместителей, связанных с палладием. Но если принять, что палладозамин действительно имеет транс-строение, то все же следует ожидать существования также и цис-конфигурации, ибо известны такие производные палладозамина, как $Pd_2NH_3SO_4$, $Pd_2NH_3C_2O_4$ и $PdNH_3Cl_2$, которые не могут иметь строения транс. Правда, можно было бы думать, что палладозаминам присуща тетраэдрическая конфигурация, и что о геометрической изомерии вообще может не быть, и речи. Все же такое представление кажется маловероятным, принимая во внимание, с одной стороны, резко выраженное кристаллографическое сходство ряда сходственно-построенных соединений платины и палладия, с другой же стороны, рентгенографические данные Диккенсона относительно плоской структуры $[PtCl_4]''$ и $[PdCl_4]''$, а также волново-механические данные Паулинга. Крайне сомнительно, чтобы между этими металлами существовало столь далеко идущее стереохимическое различие. Ввиду этого были предприняты новые поиски интересующей нас изомерии.

Известно, что цис-соединения двухвалентной платины образуются при осторожном действии амиака или аминов на $K_2[PtCl_4]$. При этом обычно возникают в некотором количестве также аналоги зеленої соли Магнуса. Так как связанные с палладием ионы хлора гораздо более подвижны, то здесь следовало идти по пути смягчения условий воздействия амиака. В принципе такие пути применялись уже Пейроне, который действовал на K_2PtCl_4 не свободным амиаком, а углекислым амmonием. Французский химик Луазелер действовал на K_2PdCl_4 щавелево-

кислым аммонием и получал при этом очень хороший выход чистого $\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$. Наконец, несколько лет тому назад В. В. Лебединский предложил для мягкого внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплексов пользоваться уксуснокислым аммонием. Во всех указанных случаях смягчение условий воздействия достигается потому, что аммиак постепенно образуется, благодаря смещению гидролитического равновесия и в растворе нет избытка гидроксильных ионов. В. В. Лебединский применил этот метод к соединениям родия и получил при этом соли моноаминового ряда (см. стр. 5). Я воспользовался аналогичной методикой применительно к хлоропалладиту калия и, действительно, получил при этом коричневожелтую, кристаллизующуюся в длинных, отчасти срастающихся, иглах соль состава $\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$. Соль Вокелена в этих условиях не получается. Вновь полученное соединение заметно отличается от палладозамина, получаемого действием HCl на $[\text{Pd}_4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, по окраске, кристаллической форме и, особенно, растворимости.

Приводим величины растворимости:

Таблица 4

Вещество	Растворимость в % при 25° С	Среднее
$\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ из $[\text{Pd}_4\text{NH}_3]\text{Cl}_2 + \text{HCl} \dots \dots \dots$	0.038; 0.044	0.041
$\text{Pd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ из $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (свеже-приготовленный препарат)	0.253; 0.275; 0.281	0.269
Тот же препарат после трехдневного стояния под водой	0.082; 0.078	0.080

Результаты определения растворимости явно указывают, что мы имеем дело с двумя различными веществами. При этом очевидно следующее: 1) при мягком действии аммиака на K_2PdCl_4 образуется палладозамин, по свойствам безусловно отличающийся от обычной формы, причем весьма существенно то обстоятельство, что это новое видоизменение возникает в условиях возникновения соли Шейроне (цис) и 2) различие обеих модификаций палладозамина в смысле окраски и растворимости того же порядка, что и у соответствующих платосолей. Поэтому представляется весьма вероятным, что мы здесь имеем дело именно с цис-транс-изомерией, хотя для окончательного доказательства этого предположения, разумеется, необходимы дальнейшие опыты. В смысле способности проводить ток новый палладозамин ведет себя аналогично более старому изомеру (слабый электролит). Из его водного раствора при действии AgNO_3 постепенно осаждается чистое хлористое серебро. Третья строчка вышеприведенной таблицы свидетельствует о том, что предполагаемый цис-изомер постепенно превращается в транс-изомер, что и сопровождается уменьшением растворимости. Доходит ли это превращение практически до конца или же достигается некоторое равновесие обеих форм, пока не выяснено. Если смесь обоих изомеров взвешивать при

совместном определении растворимости, то суммарная растворимость все уменьшается по мере увеличения продолжительности опыта, так что получается впечатление, что „цис“-форма постепенно исчезает. Это превращение имеет место также и в твердом состоянии, но значительно медленнее.

С другой стороны, мне удалось установить, что и „транс“-пальядозамин при действии $K_2C_2O_4$ превращается в $Pd_2NH_3C_2O_4$, что неизбежно должно быть связано с перегруппировкой. Соответствующий транс-платохлорид в этих условиях сохраняет свою конфигурацию.

Эти легко идущие у палладия молекулярные перегруппировки тем не менее отнюдь не могут быть рассматриваемы, как аргумент против возможности в данном случае геометрической изомерии.

Во-первых, подобные же явления известны и в химии кобальта, а во-вторых, их можно предвидеть теоретически. Дело в том, что геометрическая конфигурация соединений, характеризующихся координационным числом 4, повидимому, определяется характером связи центрального иона с координированными группами. Если эта связь чисто гетерополярна (ионная связь), то энергетически предпочтительной оказывается тетраэдрическая конфигурация. Если при этом имеет место поляризация заместителей (не центрального иона), то это обстоятельство, не отражаясь на геометрии, лишь упрочняет связь. Если же, наконец, имеет место значительная поляризация также и центрального иона, то должно наблюдаться уклонение от тетраэдрической конфигурации и приближение к плоскостной. Эти закономерности, выдвигавшиеся, главным образом, Фан-Аркелем, совпадают с выводами, сделанными Паулингом на основании волновой механики.¹ Однако, произведенные мною недавно совместно с Я. Г. Дорфманом и И. К. Киконым² измерения магнитной восприимчивости ряда комплексов платины и палладия как-раз показывают, что у внутренкомплексной платины наблюдается чрезвычайно резкое уклонение от состояния иона (т. е. очень сильная поляризация), и это является объяснением столь характерно выраженной плоскостной конфигурации, химически проявляющейся в устойчивой, резко выраженной цис-транс-изомерии. У палладия уклонение центрального атома от состояния иона, хотя и значительно, все же гораздо меньше, чем у платины, так что и геометрическая изомерия должна быть гораздо менее характерной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Моноаммины

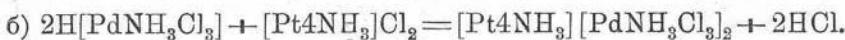
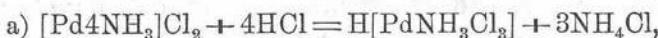
$[Pt_4NH_8][PdNH_3Cl_8]_2$ получается путем добавления к нагретому на водяной бане раствору $[Pd_4NH_8]Cl_2$ концентрированной соляной кислоты,

¹ L. Pauling. Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1931, 1396.

² Ср. А. А. Гринберг. Изв. инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 10, 1932, 50.

отфильтрования выделившегося палладозамина и осаждения фильтрата раствором $[Pt4NH_3]Cl_2$. Этот последний раствор должен добавляться по каплям. Первые порции осаждающейся соли обычно бывают загрязнены $[Pt4NH_3][PdCl_4]$ и еще каким-то ближе пока не изученным соединением. Однако, после осаждения этих примесей искомая соль может быть выделена в виде прекрасно образованных золотистожелтых кристаллов, под микроскопом представляющих в форме квадратных табличек, совершенно похожих на соответствующую соль Косса.

Соль образуется по следующим уравнениям:



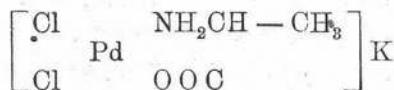
Анализ соли:

Вычислено для $[Pt4NH_3][PdNH_3Cl_3]_2$ — 56.48% Pt + Pd; 29.41% Cl

Найдено 56.44% Pt + Pd; 28.93% Cl

Моноаммин образуется, таким образом, в качестве побочного продукта при осаждении палладозамина концентрированной HCl.

Аланино-дихлоро-палладоат калия.



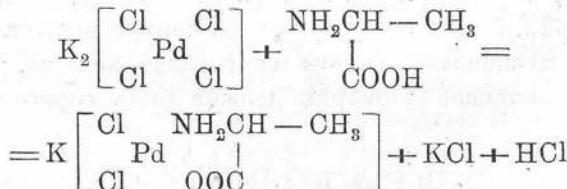
0.5 г. K_2PdCl_4 растворяются в 10 куб. см воды, добавляется 0.17 г аланина в 3—4 куб. см воды, и затем раствор длительно нагревается на водяной бане. При охлаждении выделяются прекрасно образованные шелковистые кристаллы.

Анализ:

Вычислено для $K[PdC_3H_6NO_2Cl_2]$ — 34.90% Pd и 23.20% Cl

Найдено 35.31% Pd и 23.38% Cl

Уравнение образования:



Нитро-трихлоро-палладоат палладотетрамина



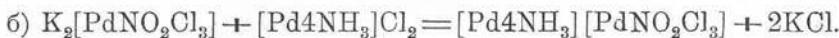
0.5 г K_2PdCl_4 растворяются в 10 куб. см воды; добавляется 0.13 г KNO_2 (1 молекула) в нескольких каплях воды. При смешении раствор тотчас же становится желтоватым. После часового нагревания на водяной бане

добавляется раствор $[Pd_4NH_3]Cl_2$. Выпадают оранжевожелтые игольчатые кристаллы.

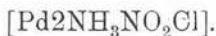
Анализ высущенной при 100° соли:

Вычислено для $[Pd_4NH_3][PdNO_2Cl_3]$ — 49.18% Pd; 24.52% Cl
Найдено 48.65% Pd; 24.16% Cl

Уравнения образования:



Палладодиамминитрохлорид



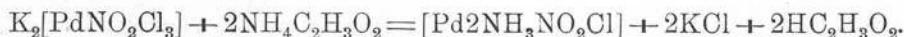
Эта соль образуется при действии на холода теоретического количества (2 молекулы) уксусноокислого аммония на только что описанный раствор $K_2[PdNO_2Cl_3]$. Постепенно выпадают канареекожелтые кристаллы.

Анализ:

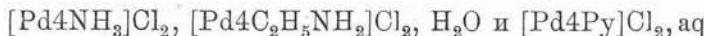
Вычислено для $Pd_2NH_3NO_2Cl$ — 48.06% Pd; 15.96% Cl
Найдено 48.07% Pd; 15.85% Cl

Эта соль несколько растворима в воде. Как кажется, выделяющиеся в начале кристаллы несколько отличаются от последующей порции. Этот вопрос изучается в настоящее время.

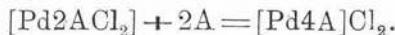
Уравнение образования:



Палладотетрааммины

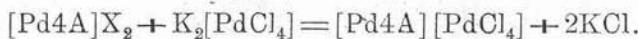


получаются из соответствующих диамминов согласно следующему схематическому уравнению:



Чистота полученных препаратов проверялась анализами. $[Pd_4Py]Cl_2$ очень трудно получить в чистом виде, потому что эта соль с чрезвычайной легкостью теряет 2 молекулы пиридина как при сушении, так и при промывании, в результате чего соль загрязняется Pd_2PyCl_2 .

Соль Вокелена $[Pd_4NH_3][PdCl_4]$ и ее этиламиновый аналог приготавливались как путем взаимодействия K_2PdCl_4 с аммиаком или этиламином, так и путем обменного разложения по уравнению:



Обоими путями получаются идентичные соли. Соль $[Pd4Py][PdCl_4]$ может быть синтезирована только путем обменного разложения готового тетрамина с хлоропалладитом. Она представляет собой оранжевокрасный кристаллический порошок, нерастворимый в воде, спирту и ацетоне.

Анализ:

Вычислено для $[Pd4Py][PdCl_4]$	$— 31.79\% Pd$
Найдено	$31.41\% Pd$

Как при нагревании, так и при растворении в феноле соль переходит в желтую модификацию. При действии теоретического количества $AgNO_3$ соль дает коричневый осадок, состоящий из смеси Ag_2PdCl_4 и $AgCl$ (отличие от желтого изомера $Pd2PyCl_2$).

Соль $[Pd4C_2H_5NH_2][PdCl_4]$ может быть синтезирована двояким образом:

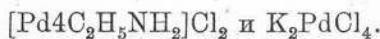
- 1) При действии разбавленного раствора этиламина на раствор



Этот последний раствор готовился растворением чистого металлического палладия в царской водке с последующим выпариванием на водяной бане с HCl до удаления окислов азота и растворением в воде. При слиянии H_2PdCl_4 с разбавленным раствором этиламина выпадает прекрасно кристаллизующаяся в оранжеворозовых иглах соль. Наиболее чистые препараты получаются в первой стадии операции. Под конец, к соли примешивается какое-то бурое аморфное вещество (оно, повидимому, образуется, когда раствор уже не имеет кислой реакции). То же явление (образование бурой примеси) наблюдается при непосредственном действии этиламина на нейтральный (не подкисленный) раствор K_2PdCl_4 .

Чистая соль нерастворима в воде, спирту, ацетоне и хлороформе, но растворяется с желтым цветом в феноле. Из этого раствора, как уже было указано, соль не может быть получена обратно в неизмененном состоянии.

- 2) Путем обменного разложения растворов

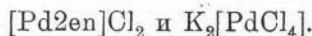


Соль показывает такое же отношение к $AgNO_3$, как и вышеописанное соединение $[Pd4Py][PdCl_4]$.

Анализ:

Вычислено для $[Pd4C_2H_5NH_2][PdCl_4]$	$— 39.86\% Pd; 26.49\% Cl$
Найдено	$40.17\% Pd; 26.26\% Cl$

Этилендиаминовый аналог соли Вокелена — игольчатая розовая соль состава $[Pd2en][PdCl_4]$ была приготовлена слиянием растворов



Анализ:

Вычислено для $[Pd2en][PdCl_4]$ — 44.90% Pd

Найдено 45.02% Pd

Соль относится к $AgNO_3$ так же, как и другие соли Вокелена (дает бурокоричневый палладий — содержащий осадок).

Полученная из $[Pd4NH_3]Cl_2$ и $K_2[Pd(SCN)_4]$ кристаллизующаяся в тонких иголках розовая соль состава $[Pd4NH_3][Pd(SCN)_4]$ по окраске и кристаллической форме очень похожа на соль Вокелена, так что почти несомненно, что эти соли имеют однотипное строение. С другой стороны, соль $[Pd4NH_3][Pd(SCN)_4]$ является аналогом уже ранее мною исследованной платиновой соли $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$.

Аналогия этих двухкомплексных роданидов платины и палладия проистрается очень далеко. Так, для соли $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$ характерна способность растворяться в смеси воды с ацетоном при нерастворимости в отдельных растворителях, взятых порознь (см. след. статью). Совершенно таким же образом ведет себя и $[Pd4NH_3][Pd(SCN)_4]$. А так как природа $[Pt4NH_3][Pt(SCN)_4]$, как координационного полимера, может считаться доказанной (см. след. статьи), то тем самым нет оснований сомневаться в координационном строении $[Pd4NH_3][Pd(SCN)_4]$, а также аналогичной ей по способу получения, окраске и кристаллической форме соли Вокелена.

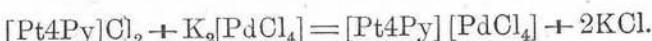
Анализ:

Вычислено для $[Pd4NH_3][Pd(SCN)_4]$ — 41.54% Pd

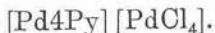
Найдено 41.76% Pd

Смешанные платиново-палладиевые комплексы типа
соли Магнуса

$[Pt4Py][PdCl_4]$ был получен по реакции:



Оранжевокрасная игольчатая соль, совершенно похожая на



Практически нерастворима в воде, спирту и ацетоне, однако растворима в феноле (см. стр. 100).

Анализ:

Вычислено для $[Pt4Py][PdCl_4]$ — 39.74% Pt + Pd; 18.67% Cl

Найдено 39.18% Pt + Pd; 18.75% Cl

При нагревании до 184—186° соль становится зеленоватожелтой.

Изомерное соединение $[Pd4Py][PtCl_4]$ было получено в результате двойного обмена $[Pd4Py]Cl_2$ и $K_2[PtCl_4]$. По окраске и кристаллической форме эта соль почти не отличима от описанной Иергенсеном соли $[Pt4Py][PtCl_4]$ (игольчатая светлорозовая соль). В противоположность

только что упомянутому изомеру, соль значительно менее устойчива, ибо пиридин в данном случае связан с палладием. При нагревании она, подобно изомеру, превращается в зеленое, ближе пока не исследованное вещество. При дальнейшем нагревании имеет место плавление с разложением.

Соль медленно и с трудом растворяется в феноле при температуре его плавления. Если погрузить пробирку с солью в кипящую водяную баню, то растворение происходит тотчас же, причем получается светло-желтый раствор. Еще не успевшие раствориться частицы твердой фазы при этом тоже окрашиваются в зеленоватожелтый цвет.

Можно предположить, что при этом происходит процесс деполимеризации по схеме:



причем получающиеся продукты легко растворимы в феноле.

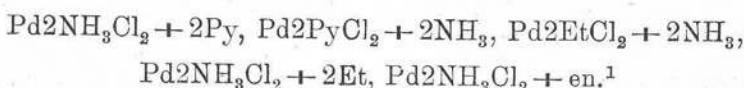
Ввиду явного разложения соли, определения молекулярного веса не производились.

Анализ:

Вычислено для $[\text{Pd}4\text{Py}] [\text{PtCl}_4]$	$- 39.74\% \text{ Pt} \leftrightarrow \text{Pd}$
Найдено	$39.60\% \text{ Pt} \leftrightarrow \text{Pd}$

„Транс“-палладозамины изготавливались обычным путем, т. е. при действии соляной кислоты на растворы соответствующих тетрамминов. Так как они все уже описаны, то я ограничусь указанием на то, что состав их контролировался анализами. Неоднократно делались попытки получить из них смешанные тетраммины типа $[\text{Pd}2\text{A}_1\text{A}_2]\text{X}_2$, но пока безуспешно.

Следующие реакции изучались в этом отношении:



Реакции, повидимому, протекают по следующей схеме:



Последующее добавление соляной кислоты дает смесь двух палладозаминов, причем в первую очередь выпадает более трудно растворимый. Весьма любопытно, что кислые остатки палладозаминов могут быть замещаемы другими кислыми остатками, причем аминная часть молекулы остается нетронутой. Так, уже при слабом нагревании на водяной бане палладозамин $\text{Pd}2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ может быть переведен в палладозамин-нитрит, кристаллизующийся в тяжелых белых таблитчатых кристаллах.

¹ Et = этиламин, en = энтилендиамин.

Реакция идет по уравнению:



Анализ палладозаминнитрита:

Вычислено для $\text{Pd2NH}_3(\text{NO}_2)_2$	— 45.85%	Pd
Найдено	45.61%	Pd

Палладозамин-оксалат $\text{Pd2NH}_3\text{C}_2\text{O}_4$ получается при растворении обычного („транс“) палладозамин-хлорида в концентрированном растворе оксалата калия, причем требуется нагревание до кипения.

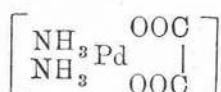
Оксалат образует желтоватобелые игольчатые кристаллы, довольно легко растворимые в горячей воде.

Анализ высущенной соли:

Вычислено для $\text{Pd2NH}_3\text{C}_2\text{O}_4$	— 46.65%	Pd
Найдено	46.60%	Pd

Молекулярная электропроводность $\mu_{1000} = 10.14 \text{ mho}$ (7 мин. 55 сек. после начала растворения).

Эта соль неизбежно должна иметь цис-строение, выражаемое координационной формулой:



„Цис“-палладозамин (новое соединение состава $\text{Pd2NH}_3\text{Cl}_2$).

Получение: 0.5 г K_2PdCl_4 растворяется в 10 куб. см воды, и к раствору добавляется 0.5 г $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ в небольшом количестве воды.

После некоторого стояния выделяются игольчатые (скорее вытянутые призмы) кристаллы коричневатожелтой соли. Соль нужно немедленно отсосать и последовательно промыть водой спиртом и эфиром.

Данные по растворимости и по отношению к AgNO_3 приведены в теоретической части.

Анализ:

Вычислено для $\text{Pd2NH}_3\text{Cl}_2$	— 50.40%	Pd
Найдено	50.32%	Pd

Cl 33.49% / 33.57%

(Поступило в Редакцию 12 января 1933 г.).