

А. В. НИКОЛАЕВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ\*

Изучение термической устойчивости аммиакатов платины и палладия является делом непростым. Усложняют положение следующие факторы: а) неравновесность многих соединений, например цисформы, димеры и др.;

б) наличие необратимых процессов, например, связанных с миграцией групп внешней сферы во внутреннюю;

в) наличие реакций в твердом состоянии, изучение которых вообще представляет ряд затруднений.

Учет этих особенностей заставляет вести исследование отлично от того, как это представляется нормальным и обычным для гидратов или аммиакатов, например  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$  и др.

Первая задача заключается в выяснении вопроса, представляется ли данный процесс равновесным и обратимым. В качестве критерия для этого выбрано следующее: если при нагреве происходит превращение с выделением энергии, его признаем необратимым, а начальное состояние неравновесным [1]. Например, все процессы изомеризации текут с выделением энергии при нагреве, а потому цисформы, димеры (соль Магнуса, Вокелена и т. п.) неравновесны. Наоборот мономеры, трансформы представляются равновесными соединениями.

Во всей этой области основным является нахождение конечной формы, к которой направлены процессы, например, изомеризации.

Пентаминнитрат при  $255^\circ$  дает вспышку, и в результате этого процесса получается металлическая платина. Очевидно, что этот процесс необратим и обычные методы изучения аммиакатов (например, упругость диссоциации и т. п.) здесь не применимы. Между тем необходимо для характеристики его устойчивости при нагреве знать температуру начала вспышки и желательно определить максимальную температуру разогрева.

Для процессов, совершающихся в твердом состоянии, наиболее широко используется термографический метод [2]. При правильном его применении можно получить следующие сведения о произошедшем превращении: а) температуру начала и конца превращения; б) знак теплового эффекта; в) его обратимость или необратимость; г) время течения процесса; д) величину теплового эффекта.

\* Доложено третьему Совещанию по химии комплексных соединений 16 ноября 1944 г. в Москве.

Следует также отметить, что термограмма отмечает самые тонкие превращения для всего выбранного интервала температур, но сам происходящий процесс должен исследоваться далее уже в изотермических условиях. Например, соль Пейроне (цис) при нагреве дает три экзотермических эффекта при превращении в соль Рейзе (транс). Образование последней соли можно установить термографически, сравнивая ход кривой нагревания в области температур, расположенной выше экзотермических эффектов, но какие промежуточные вещества получаются при указанном превращении надлежит исследовать изотермически [3]. Так как сведений о термической устойчивости аммиакатов платины, палладия и др. в литературе мало [4], то термографические данные могут осветить эту область, а дальнейшие исследования другими методами должны дать уже более детальные сведения. Как будет видно из дальнейшего, выбранный нами метод исследования позволяет установить много интересных факторов и применить к их трактовке обычные теоретические представления (теория Вернера, теория трансвлияния, радиусы атомов, ионов или их групп и т. д.).

Следует также помнить, что термографический метод дал ценнейшие сведения при изучении минералов, пород, солей [2] и т. д. и ориентировал в нужном направлении дальнейшие, более детальные исследования в этих областях.

Автоматическая запись температур во времени (термограмма) дает объективный документ, и, кроме того, чувствительность метода далеко превосходит то, что могут дать термометрические исследования, не говоря уже о возможном интервале температур (до 1500°). Тепловая инерция у спая термопары из-за незначительности массы гораздо меньше, чем у термометра, поэтому термограмма дает температуры, ближе к истинным по сравнению с термометром. Интересно, что в настоящее время даже при калориметрических измерениях переходят к записи изменения температуры при помощи термопары.

В наших исследованиях применялись автоматы для равномерного нагрева [2] и дифференциальная запись. Оба эти мероприятия гарантируют проявление на термограмме любого процесса, если только он связан с поглощением или выделением энергии хотя бы в малых размерах. Это обеспечило, в частности, открытие одноводного гидрата у такого давно и хорошо известного соединения, как нитрат пентамина платины  $(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}(\text{NO}_3)_3$ .

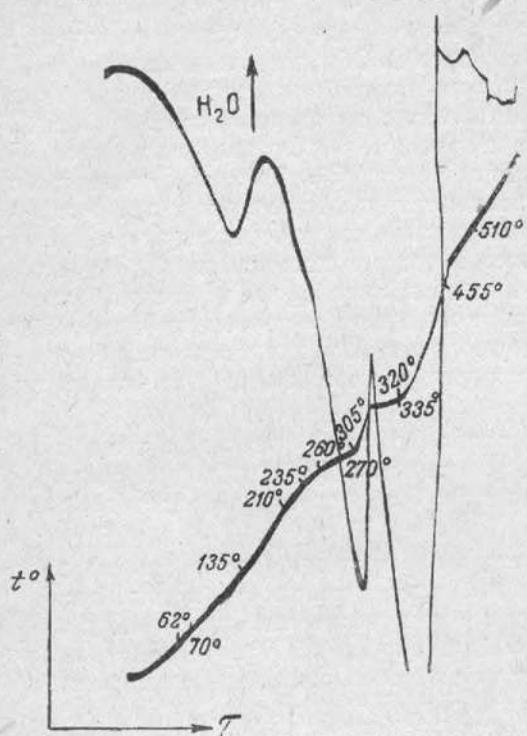
К настоящему времени нами исследовано более 25 соединений платины и палладия. При ознакомлении с полученными результатами оказывается удобным расположить материал в следующем порядке:

1. Процессы во внешней сфере, в частности дегидратация.
2. Изомеризация.
3. Влияние на термическую устойчивость:
  - A) внешней сферы,
  - B) внутренней сферы:
    - а) центрального атома,
    - б) ее строения,
    - в) типа связи.
4. Ряд термической устойчивости аммиакатов платины и палладия.
5. Влияние валентности центрального атома.
6. Экзотермические превращения металлической платины.
1. Процессы во внешней сфере, как очевидно, должны протекать при наиболее низких температурах. К этой группе мы относим дегидратацию и разложение некоторых анионов.

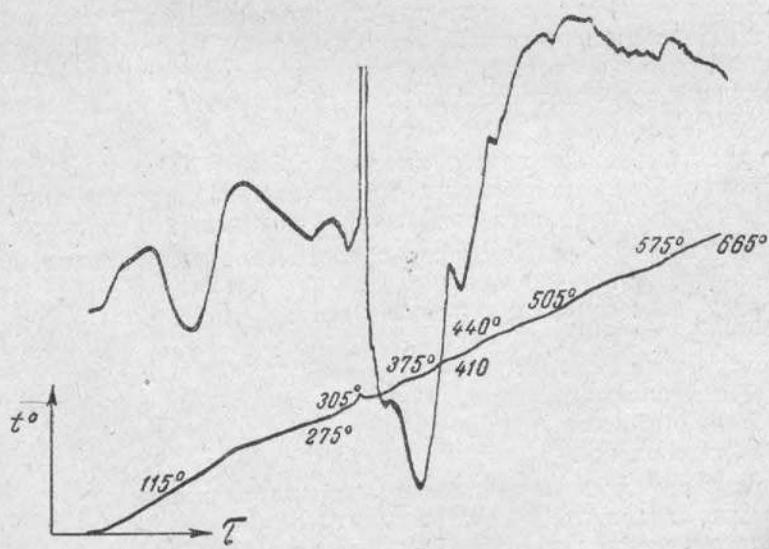
Гидраты нам встретились у хлорида I Рейзе, триамминхлорида и нитрата пентаммина (обнаружен впервые [5]). Как видно из термограмм 1, 2 и 3, у первых двух веществ вода удаляется не при одной температуре, а в некотором интервале температур. Такая наклонная площадка характерна для цеолитной воды, т. е. типа твердого раствора. Исследования Н. С. Курикова и И. А. Андриевского [6], проведенные тензиметрическим методом, дали тот же результат для хлорида I основания Рейзе. Попутно отметим, что и у  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  вода удаляется тоже в некотором интервале температур, что отличает это соединение, например, от  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и др. (см. [2], стр. 65 и 166) и приближает его к соединениям типа гетита  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Вода у нитрата пентаммина несомненно гидратная — явная площадка на термограмме. Это утверждение совпадает и с данными анализа [5].

Начало эндотермических эффектов потери воды лежит от 62 до 120°, что свидетельствует

о малой прочности связи и оправдывает наши ожидания, высказанные в начале этого раздела.



Фиг. 1.  $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



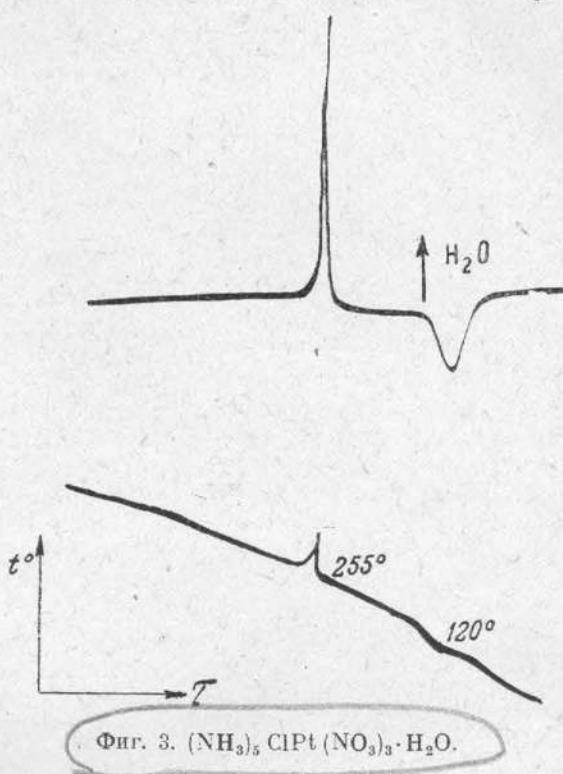
Фиг. 2.  $[(\text{NH}_3)_3 \text{PtCl}_3] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

При рассмотрении термограмм хлороплатината аммония (фиг. 4), хлороплатинатов тетрааммиаката палладия (фиг. 5) и тетрааммиаката платины

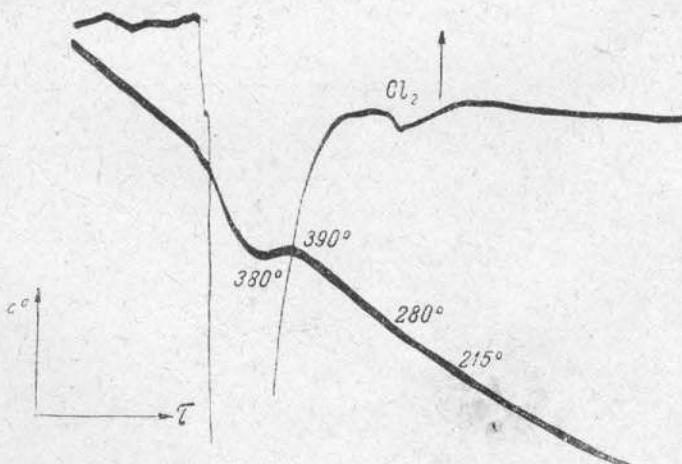
(фиг. 6) бросилось в глаза, что все они имеют начало первого эффекта при  $215^\circ$ . Так как у них одинаковая внешняя сфера, то естественно было предположить, что здесь происходит один и тот же процесс, именно — отщепление двух хлоров у аниона. У хлорплатината аммония хлор удаляется в атмосферу, и наличие небольшого эндотермического эффекта свидетельствует, что окисление платинита процесс экзотермический, хотя количество выделяемого тепла и невелико.

У тетрааммиакатов платины и палладия хлор не удаляется, а переходит во внутреннюю сферу т. е. происходит окисление. Последний процесс сопровождается уже значительно большим выделением тепла, которое перекрывает затрату тепла на отщепление хлора у платинатиона. Поэтому суммарный эффект имеет явно выраженный экзотермический характер. Подтверждение этому толкованию мы найдем ниже при разборе влияния радиуса аниона на термическую устойчивость.

Низкую температуру начала разложения оксалата пентаммина ( $175^\circ$ , кривую см. [5]) мы приписываем также разложению оксалатного аниона.

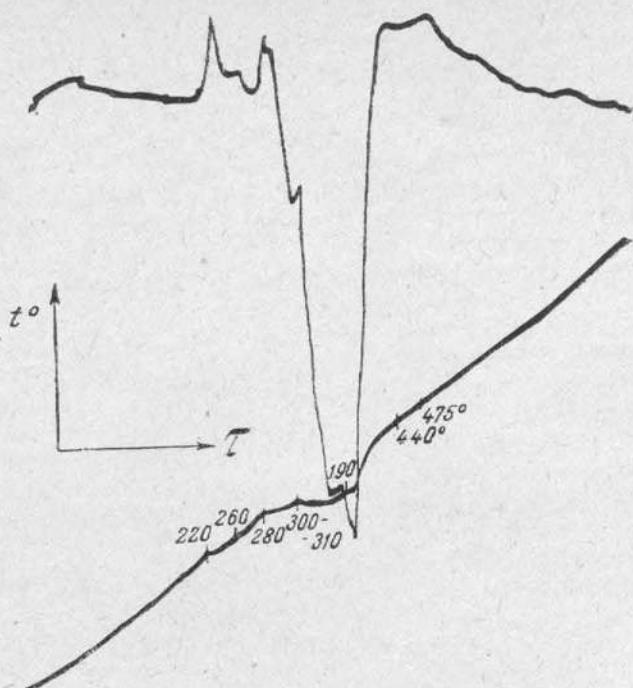
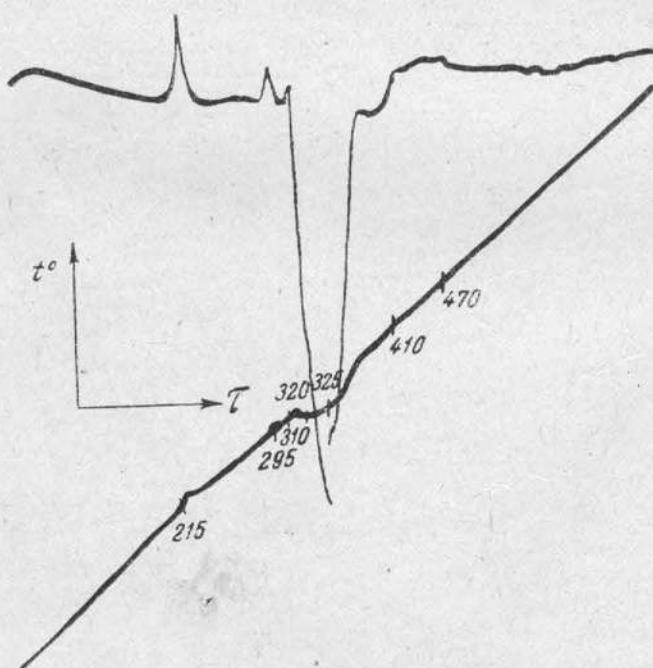


Фиг. 3.  $(\text{NH}_3)_5 \text{ClPt}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Фиг. 4.  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$

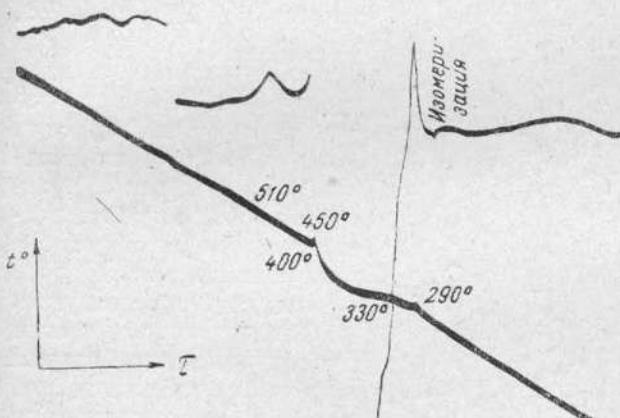
2. Изомеризация впервые исследована А. В. Николаевым [2] термографически для соли Пейроне (фиг. 7) и зеленой соли Магнуса

Фиг. 5.  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ .Фиг. 6.  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_6]$ .

(фиг. 8). Экзотермические эффекты изомеризации ( $210^{\circ}$ — $290^{\circ}$ , фиг. 7 и  $290^{\circ}$ , фиг. 8) отвечают переходу в трансмономер — соль Рейзе. Это было показано специальными изотермическими опытами [3]. Нами, уже совместно, изучены палладиевый аналог соли Магнуса — соль Вокелена [ $4\text{NH}_3\text{Pd}][\text{PdCl}_4]$ . Как видно из фиг. 9, и здесь имеется экзотермический эффект изомеризации ( $210^{\circ}$ ), отвечающий переходу в транспалладозамин. Смешанные соли Вокелена, т. е. [ $4\text{NH}_3\text{Pt}][\text{PdCl}_4]$  и [ $4\text{NH}_3\text{Pd}][\text{PtCl}_4]$  — (фиг. 10 и 11) также дали экзотермические эффекты изомеризации ( $285^{\circ}$  и  $245^{\circ}$ ), отвечающие переходу в два трансмономера (платиновый и палладиевый). Палладозамин (фиг. 12), как и следовало ожидать, дал только эндотермические эффекты разложения. Кривая для хлорида II основания Рейзе изображена на фиг. 21 (стр. 141).

Из этого материала следует, что цисформы и димеры являются неравновесными соединениями, и, выделяя избыточную энергию, переходят в термодинамически равновесные и более устойчивые трансмономеры. Та же закономерность отмечена А. В. Николаевым и для типичных органических соединений этого класса — фумаровой и малеиновой кислот [1,2].

Интересные результаты получены одним из нас при изотермическом изучении перехода соли Пейроне в соль Рейзе. Как отмечено, остановки изомеризации для первого соединения расположены при  $210^{\circ}$  и выше, а эффекты разложения трансформы выше  $320^{\circ}$  (фиг. 21). Поэтому ниже этих тем-

Фиг. 8.  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ .

ператур превращения (изомеризация или разложение) могут течь только очень медленно или вообще не будут течь. Для решения этого вопроса навеска соли Пейроне в 5.4042 г была высушена до постоянного веса сначала над серной кислотой, а затем в сушильном шкафу при  $100^{\circ}$ . Температура испытания была выбрана  $170^{\circ}$ , и опыт производился в воздушном термостате. Ежедневно производилось определение веса на аналитических весах. Результаты приведены в табл. 1 (стр. 132).

Из таблицы 1 следует, что разложилось 2.42 г взятой соли (улетучивается аммиак и хлор).

Обращает на себя внимание наличие периода индукции и наличие саморазгона в ходе разложения, что обычно для автокатализитических процессов. Нормально гидраты и аммиакаты не дают этого.

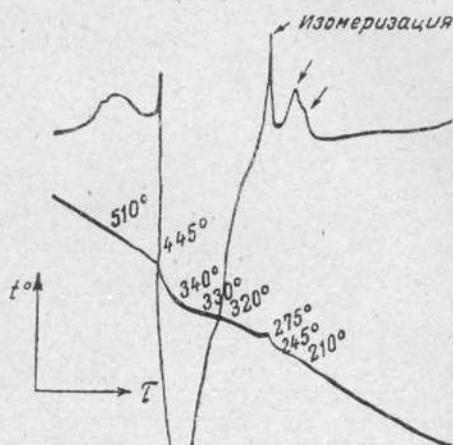
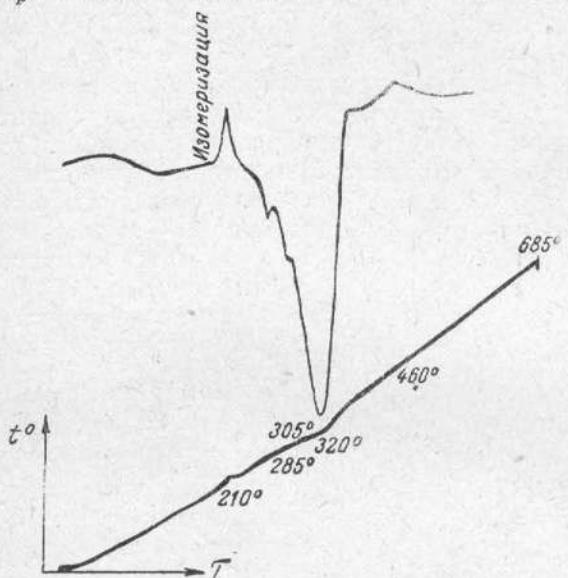
Фиг. 7.  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ .

Таблица 1

Дни	Время выдерживания в часах за день	Потеря в весе, г
1-й	5 ч. 06 м.	0.0082
2-й	8 30	0.1638
3-й	8 15	0.1800
4-й	8 30	0.5000
Всего . . .	30 ч. 21 м.	0.8520

Полученный продукт был подвергнут кристаллооптическому изучению и по показателям преломления  $N_g > 1.800$ ;  $N_m = 1.780$ ;  $N_p = 1.706$  — оказался хлоридом II основания Рейзе.



Фиг. 9 Соль Вокелена.  $\left[ \begin{matrix} \text{NH}_3 & \text{Pd} & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & & \text{NH}_3 \end{matrix} \right] \left[ \begin{matrix} \text{Cl} & \text{Pd} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{matrix} \right]$

(170°), очень резко выражены экзотермические эффекты укрупнения кристаллов металлической платины (375° и 500°). О них подробнее сказано далее.

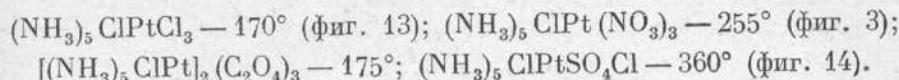
3. Изучение влияния внешней сферы на термическую устойчивость комплексных соединений было нами проведено в двух направлениях: А) изучение соединений четырехвалентной платины пентамминового ряда с различными анионами  $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]X_3$  и В) изучение соединений, имеющих различные сложные анионы  $[\text{PtCl}_4]^n$ ,  $[\text{PdCl}_4]^n$ ,  $[\text{PtCl}_6]^n$  и  $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^n$ .

Исследования термической устойчивости пентамминов четырехвалентной платины сульфохлорида  $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtSO}_4\text{Cl}$ , нитрата  $(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}(\text{NO}_3)_3$ , хлорида  $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtCl}_3$  и оксалата  $[(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}]_2[\text{C}_2\text{O}_4]_3$  привели нас к установлению факта увеличения прочности соединения от хлорида к суль-

фату. Таким образом была проведена изотермическая изомеризация (переход цисформы в трансформу) при 170° при наличии воспроизводимых экзотермических эффектов на термограмме от 210 до 275°. Специально полученная кривая нагревания продукта (фиг. 21) дала все типичные остановки соли Рейзе и один дополнительный эффект при 285°, который может служить косвенным доказательством присутствия некоторого промежуточного продукта.

Ввиду того, что к соли Рейзе примешано большое количество металлической платины, получившейся при низкой температуре

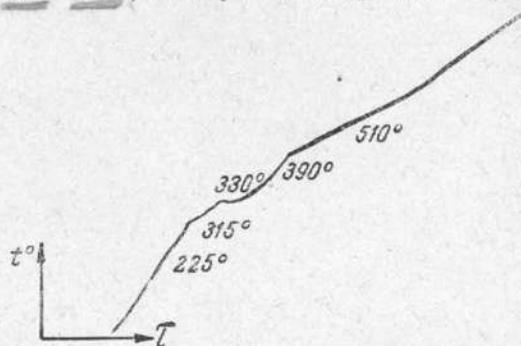
фохлориду. Если сопоставить температуру начала разложения, мы получим следующие результаты:



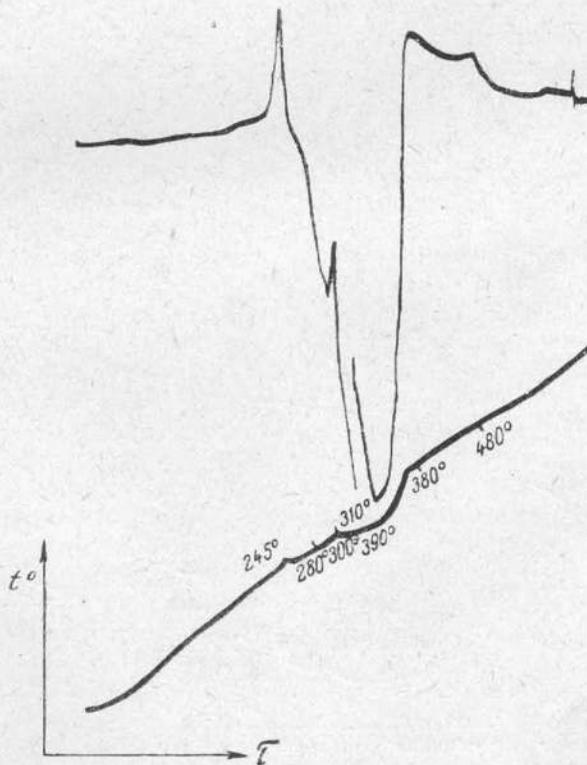
Хлорид пентаммина превращается в соль Гро  $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$  и амид тетрааммина  $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{ClPtCl}_2$  при  $170-195^\circ$ , а полученные продукты начинают разлагаться при  $305^\circ$ .

Нитрат устойчив до  $255^\circ$ , но затем разлагается до металлической платины (иногда даже со взрывом). Сульфохлорид очень устойчив и до  $360^\circ$  не дает никаких превращений. Низкая температура разложения оксалата может быть объяснена неустойчивостью самого аниона, который начинает разлагаться раньше, чем катион (ср. хлороплатинат).

Нам представляется возможным объяснить рост устойчивости пентамминов от хлорида к нитрату и сульфатохлориду ростом радиуса

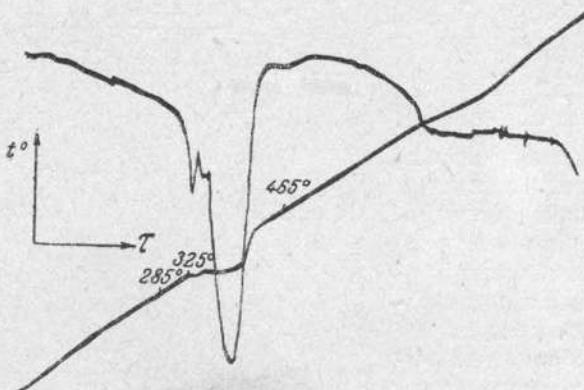


Фиг. 10.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ .



Фиг. 11.  $[\text{Pd } 4\text{NH}_3](\text{PtCl}_4)$ .

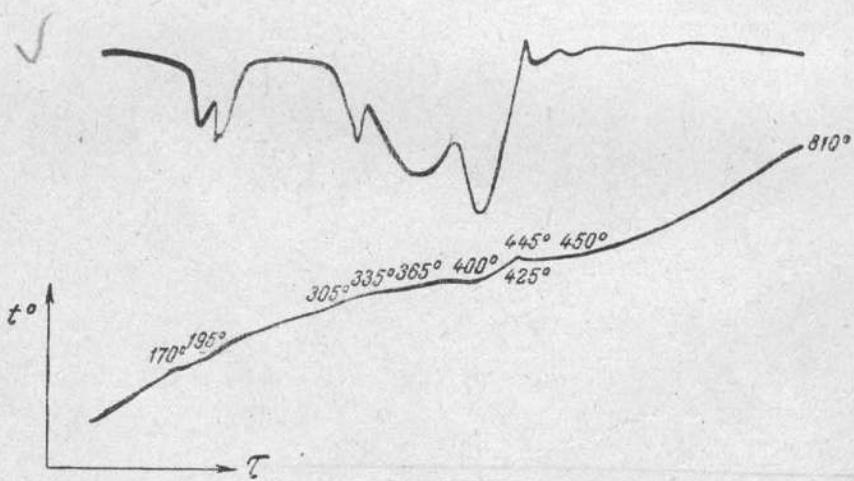
аниона:  $\text{Cl}' < \text{NO}_3' < \text{SO}_4''$ . Для ряда простейших комплексных соединений это было показано в работах Бильца. Большая устойчивость сульфохлорида может быть объяснена и некоторыми стерическими препятствиями, мешающими хлору внешней сферы переходить во внутреннюю. Это стерическое препятствие обусловлено наличием во внешней



Фиг. 12.  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}]$ .

сфере, кроме иона хлора, сульфатиона, что явствует из сравнения с термическим поведением простого хлорида.

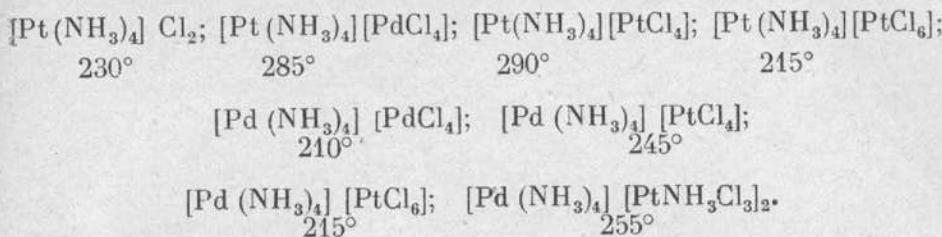
Исследование влияния сложного аниона на устойчивость комплекса мы провели путем изучения термической устойчивости ряда соединений:



Фиг. 13.  $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtCl}_3$ .

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ ;  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ .
2.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ .
3.  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ;  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ ;  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$  (Фиг. 15).

Приводим начало разложения для этих соединений:



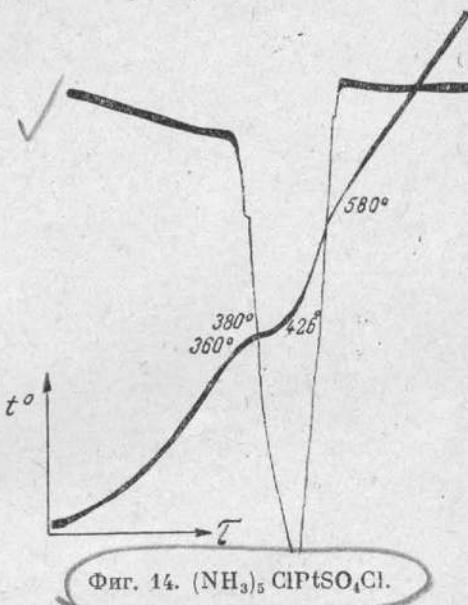
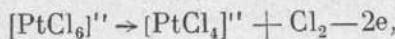
Из этих данных ясно, что наличие сложного аниона сильно стабилизует комплекс. Это очень хорошо видно на примере соли хлорида І основания Рейзе и соли Магнуса.

Замена двух ионов хлора на анион  $[\text{PtCl}_4]''$  ведет к увеличению устойчивости комплекса, так как ион  $[\text{PtCl}_4]''$  обладает сильно экранирующим действием и сам достаточно устойчив. Замена двух ионов хлора на ион  $[\text{PdCl}_4]''$  сдвигает начало разложения на  $55^\circ$  вверх.

Особый интерес представляет тот факт, что соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{[PtCl}_6]$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{[PtCl}_6]$  начинают разлагаться при одной температуре —  $215^\circ$ .

Еще в 1893 г. Косса обнаружил, что  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{[PtCl}_6]$  может при нагревании изомеризоваться в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{[PtCl}_4]$ . Это окисляющее действие хлороплатинатов в своих работах подтвердил Иоргенсен. Явление окисляющего действия платинатов с миграцией хлоров из внешней сферы во внутреннюю наблюдал в водных растворах А. А. Гринберг. В работах А. А. Гринберга [7] этот процесс был охарактеризован с количественной стороны, исходя из окисительно-восстановительных потенциалов систем.

На основе изложенного выше можно считать, что одинаковая температура начала разложения исследованных нами хлороплатинатов зависит от того, что сам анион  $[\text{PtCl}_6]''$  разлагается, переходя в хлороплатинит  $[\text{PtCl}_4]''$ , раньше, чем внутренняя сфера. При этом хлор мигрирует из аниона в катион.  $215^\circ$  и есть температура разложения аниона:

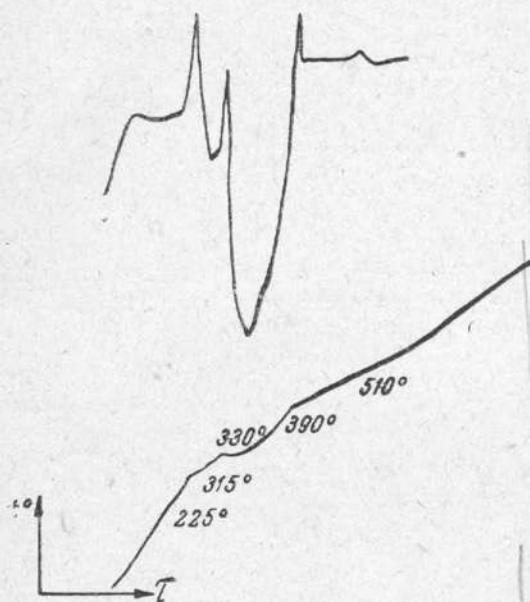


Фиг. 14.  $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtSO}_4\text{Cl}$ .

поэтому по термической прочности приведенные хлороплатинаты выделяются из установленных нами рядов устойчивости. То же относится и к щавелевокислому аниону.

4. Влияние центрального атома на термическую устойчивость комплексных соединений. При изучении свойств комплексных соединений платины и палладия давно было установлено, что соединения платины являются термически более устойчивыми, чем соединения палладия. Так, например,  $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$  — хлорид I основания Рейзе — можно получить из раствора при его упаривании; аналогичное соединение палладия —  $(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_2$  — таким способом получить нельзя, так как оно разлагается при нагревании.

Мы предприняли попытку исследовать несколько однотипных рядов комплексных соединений платины и палладия методом кривых нагревания для сравнения их термической устойчивости в отсутствие раствора. Приводим данные температур начала превращения, полученные из сравнения кривых нагревания однотипных соединений платины и палладия.



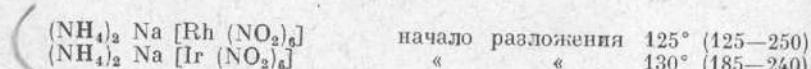
Фиг. 15.  $[\text{Pd}(4\text{NH}_3)[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2]$ .

- I. а)  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$   
б)  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}$
- II. а)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PtCl}_6]$   
б)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}] [\text{PdCl}_4]$   
в)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}] [\text{PtCl}_4]$
- г)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PdCl}_4]$
- III. а)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_6]$   
б)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_6]$

Хлорид II основания Рейзе	320°
Палладозаммин	285° (фиг. 12)
Соль Магнуса	290°
Соль Рокелена	210°
Смешанная палладиево-платиновая соль	245°
Смешанная платино-палладиевая соль	285°
Платинат платотетраммина	215° 295° 310° 330°
Платинат палладотетраммина	215° 285° 300° 330°
экз.	экз.
	экз. энд.

В случае III температура начала разложения ( $215^\circ$ ) одинакова; это связано с тем, что при  $215^\circ$  начинает распадаться анион  $[\text{PtCl}_6]^-$ :  $[\text{PtCl}_6]^- \rightarrow [\text{PtCl}_4]^-$ , но далее палладиевый аналог оказывается менее прочным.

Как видно из приведенных примеров, и в твердом состоянии соединения с платиной в качестве центрального атома являются более термически устойчивыми, чем однотипные соединения палладия. Для сравнения термической устойчивости однотипных соединений родия и иридия мы соплемся на кривые нагревания гексанитритов родия и иридия, полученные В. В. Лебединским и Л. Г. Бергом:



Одновременное влияние центрального атома и аниона на термическую устойчивость можно изобразить следующей схемой:

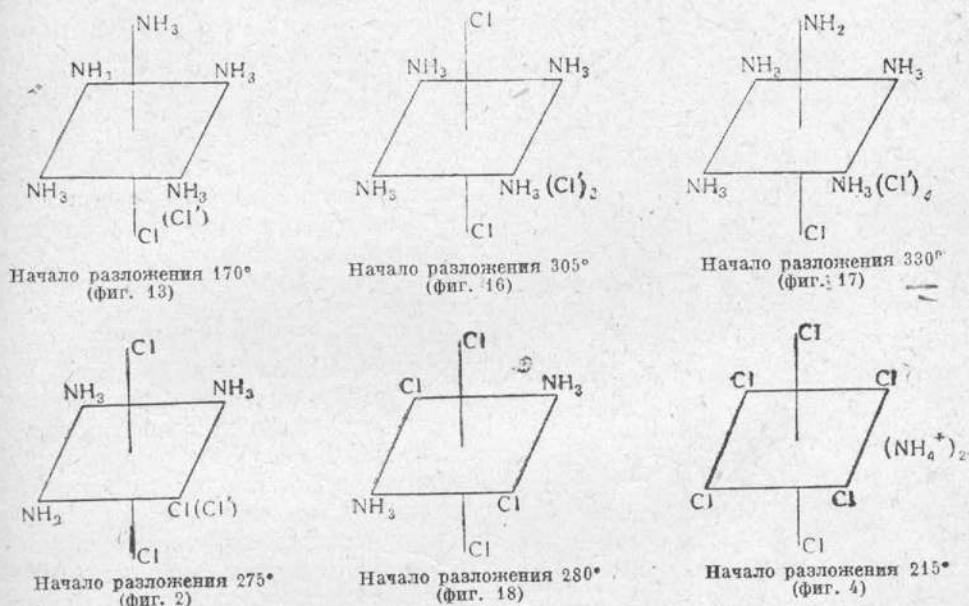
	$[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}]^{4+}$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$	Анион — понижение температуры начала разложения
Хлорплатиниты . . .	290°	245°	
Хлорпалладиты . . .	285°	210°	

Центральный атом →

Понижение температуры  
начала разложения

Схема показывает, что одновременная замена платины на палладий и во внутренней сфере и в анионе ведет к очень заметному уменьшению прочности (понижение начала распада на 80°). Аналогичная замена только во внутренней сфере влияет на термическую прочность больше, чем замена платины во внешней сфере. Это совпадает с имеющимися данными о близких размерах ионов хлорплатинита и хлорпалладита.

5. Влияние заместителей в внутренней сфере на термическую устойчивость. Разберем следующий ряд:

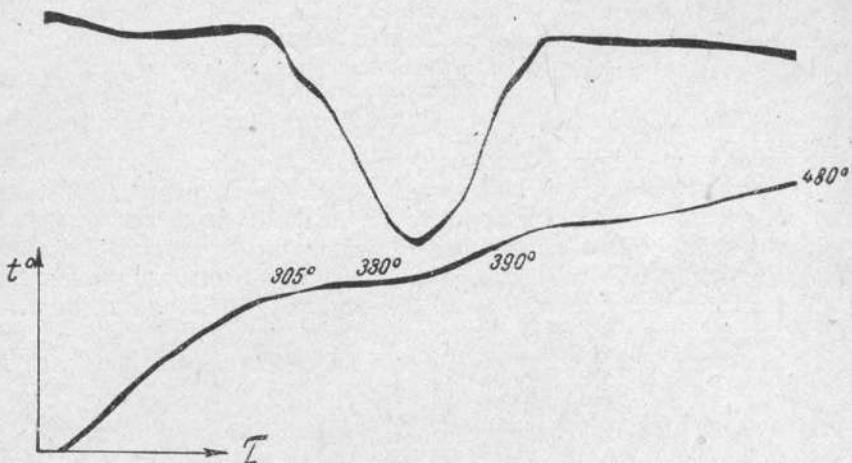


Этот ряд представляет последовательное замещение хлором одного, двух, трех, четырех и шести аммиаков. Отсутствие данных для гексааммиаката и пентахлорида не позволяет нам считать завершенной работу в этой части.

Судя по хлорплатинатам, можно ожидать, что гексааминохлорид Pt начнет разлагаться в пределах до 200–220°, аmonoаминохлорид четырехвалентной платины по устойчивости будет уступать хлорплатинатам из-за наличия трансвлияния. Последнее обстоятельство делает не-прочным пентаммин, который медленно разлагается при комнатной температуре и дает эффект на термограмме при 170°, т. е. при самой низкой температуре для всех эффектов, связанных с превращением во внутренней сфере.

Внедрение второго аммиака или хлора в трансположение по отношению друг к другу должно привести к упрочнению структуры из-за

отсутствия одностороннего трансвлияния. Поэтому тетрамины и тетрахлориды должны быть более устойчивыми, чем соответствующие пентасоединения. В циссоединениях отмечают эффект отталкивания одноименных групп, который приводит к их меньшей прочности, чем трансформ. Исход-

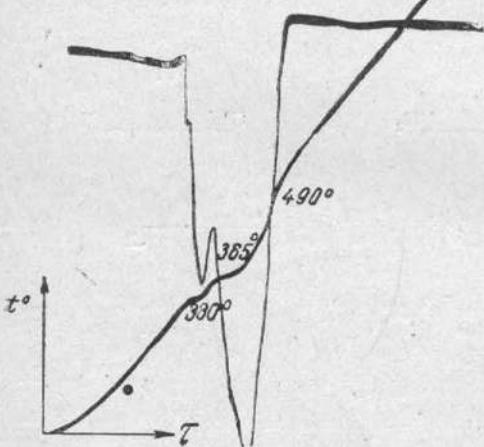


Фиг. 16.  $(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{PtCl}_2$ .

дя из этого, по аналогии следует ждать, что интересующие нас соединения будут более прочны, чем хлороплатинаты и гексаммиакаты.

Действительно, отсутствие односторонности эффекта трансвлияния и уменьшение отталкивающих сил для одноименных групп приводят к прочным тетрасоединениям: начало разложения у соли Гро при  $305^\circ$ , а у соли Жерара при  $280^\circ$ , фиг. 18.

Внедрение третьего аммиака или хлора приводит к одному и тому же соединению, именно к триаммину. Несимметричная структура этого соединения предопределяет возникновение одностороннего трансвлияния, т. е. следует ждать, что триаммин будет менее прочен, чем соль Гро и соль Жерара. Действительно, начало разложения обнаружено при  $275^\circ$ . Интересно, что в данном случае эффект трансвлияния оказывается менее, чем у пентаминов. Это может быть связано с наличием



Фиг. 17.  $(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2 \text{ClPtCl}_2$ .

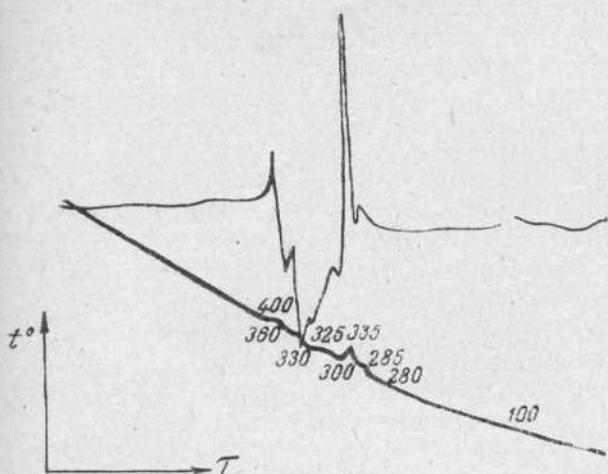
благоприятного для прочности соединения взаимодействия между ионами хлора и диполями аммиака внутренней сферы.

В ряду представлен также амидтетраммин. Здесь мы имеем максимум прочности для всего ряда. Объясняется это тем, что, повидимому, вместо трансвлияния между хлором и амидной группой имеется некоторое упрочняющее взаимодействие.

Судя по аналогии с сульфохлоридом пентаммина, сульфат амидтетраммина должен дать соединение исключительной прочности. Но, как известно, это последнее соединение не описано, а все наши попытки получить

из амидотетрамминхлорида соответствующий сульфат действием на него  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  не увенчались успехами (выпадал пентамминхлорсульфат). Отсюда следует, что главная причина упрочнения у сульфохлорида пентаммина — не в экранирующем действии аниона, а в наличии стericеских препятствий для проникновения аниона во внутреннюю сферу. Интересно, что этот пентаммин прочнее соответствующего тетрааммиаката (соли Гро).

Если поставить себе задачу определить максимально устойчивое соединение в этом ряду, то оно должно лежать среди тетрамминов с большим комплексным и прочным анионом, например хлорплатинит (но не хлорплатинат). Как мы увидим, здесь возможны, видимо,

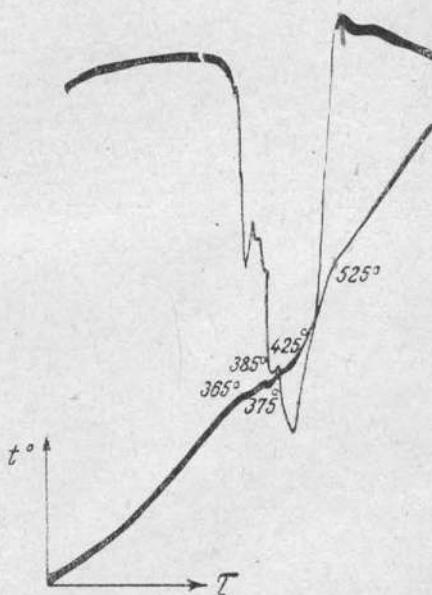


Фиг. 18.  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$ .

двуядерные комплексы большой прочности с температурой разложения выше  $400^\circ$ .

С этой точки зрения очень важно было исследовать сверхкомплекс А. М. Рубинштейна [8]. Его можно рассматривать, как объединение двух ядер, имеющих одно — щелочную  $[(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$ , другое —  $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$  — кислую функцию. Возможно также допустить и особый вид связи. Прежде всего, мы попытались также термографически показать, что это не смесь, а индивидуальное соединение. С этой целью были получены [5] термограммы этого сверхкомплекса и соответствующей смеси амида тетраммина и соли Гро. Как видно из фиг. 19, сверхкомплекс Рубинштейна начал разлагаться при  $360^\circ$ , т.е. заметно выше температуры распада амида тетраммина (фиг. 17) и соли Гро (фиг. 16) или их смеси (фиг. 20). Помимо повышения температуры распада, для соединения Рубинштейна отличен и характер эффекта на термограмме, что вместе со всем изложенным выше свидетельствует, что это индивидуальное соединение.

6. Ряд термической устойчивости для аммиакатов платины. Изложенный выше материал позволяет нам расположить изученные соединения в ряд по их термической устойчивости. В качестве критерия положена температура первого эффекта на термограмме, конечно для безводного продукта.



Фиг. 19.  $[(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2 \cdot$   
 $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}] \text{Cl}_2$ .

Как и следует из изложенного выше, наш ряд начинает пентаммин хлорид (малый анион и несимметричная структура), а завершает сверхкомплекс Рубинштейна (большой прочный анион и особый вид связи). Естественна также малая устойчивость хлороплатинатов.

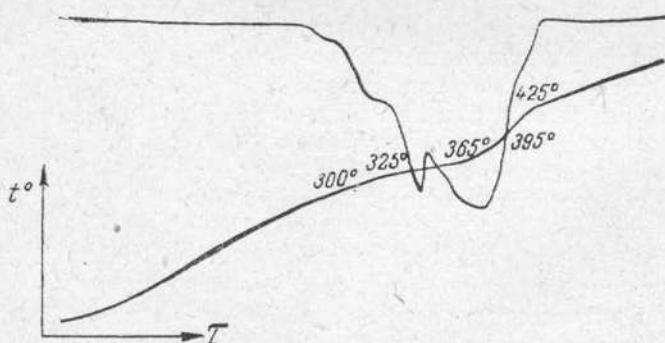
Сильное трансвлияние и отталкивающие силы для одноименных заместителей определяют место соли Пейроне и хлорида I основания Рейзе. Экранирующее действие большего нитратного аниона делает этот пентаммин более устойчивым чем тетрааммиакат двухвалентной платины. Положение хлорида триаммина, соли Жерара, соли Гро, амидтетраммина и сверхкомплекс А. Рубинштейна достаточно разъяснено выше.

Ряд: соль Пейроне (цис) — соль Магнуса (димер) — соль Рейзе (транс) также естественен и рассмотрен выше. Здесь возможно ждать, что соль Магнуса может быть промежуточной ступенью при переходе цисформы в трансформу. Едва ли еще нужно останавливаться на повышенной прочности трансформы (хлорид II основания Рейзе).

#### Ряд термической устойчивости аммиакатов Pt

$t^\circ$ начала разложения	Наименование соединений
170—175°	Пентаммин хлорид $[(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Pt}(\text{Cl}_3)$ (4) и оксалат (1)
215°	Хлороплатинаты $[\text{Pt}(\text{Cl}_4)\text{NH}_3]$ (2); $[\text{Pt}(\text{Cl}_4)_2\text{NH}_3]$ (2) и $\text{NH}_4$ (3)
230°	Хлорид I основания Рейзе (2), соль Пейроне (2) $(\text{NH}_3)_5\text{PtCl}_2$ $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ и соль Косса с CO (4)
255°	Пентаммин нитрат (1) $[(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\text{Pt}](\text{NO}_3)_3$
275—280°	Хлорид триаммина (3) и соль Жерара (3) $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{PtCl}$ $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$
290—305°	Соль Магнуса (2) и соль Гро (3) $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$
320—330°	Хлорид II основания Рейзе (2) и амидтетраммина (4) $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ trans $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}\text{PtCl}_2$
360°	Пентаммин сульфохлорид (4) и сверхкомплекс Рубинштейна (4) $[(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\text{Pt}]SO_4\text{Cl}$ $[(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}\text{PtCl}_2][(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2]$

Примечание. Цифры в скобках означают температуры конца разложения: 1—до 300°; 2—340°; 3—375—380°; 4—выше 400°.



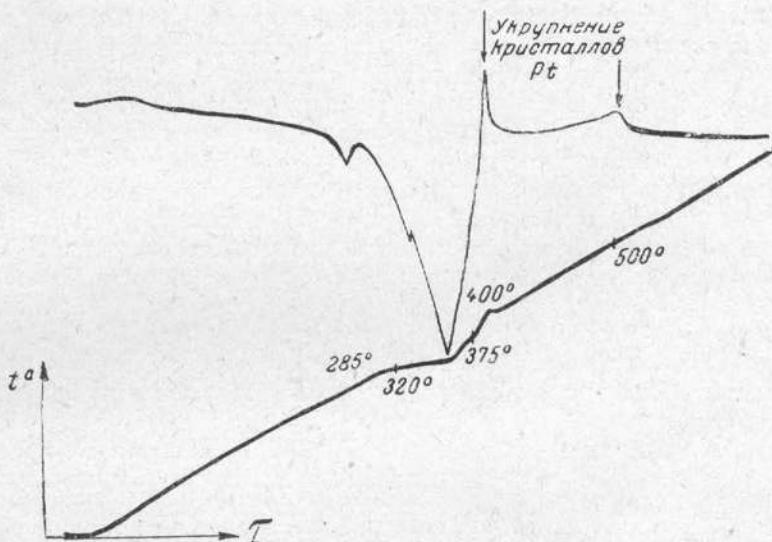
Фиг. 20. Смесь соли Гро и амида тетраммина.

Неожиданная очень большая прочность пентаммина сульфохлорида обязана, помимо большого аниона, также стericеским препятствиям (см. выше). Таким образом, приведенный выше ряд устойчивости может быть увязан с обычными теоретическими представлениями для комплексных соединений, и единственное особое условие потребовалось лишь для сульфохлорида пентаммина.

7. Влияние валентности Pt на термическую прочность. По температуре начала разложения соединения двухвалентной и четырехвалентной платины не отличаются сколько-нибудь резко. Правда, самые непрочные и самые прочные соединения принадлежат четырехвалентной платине.

Конец разложения, указанный в нашем ряду арабскими цифрами в скобках, довольно заметно разделяет соединения двух- и четырехвалентной платины. Первые почти все разлагаются до  $340^\circ$ , а вторые в пределах  $375$ — $425^\circ$ . Это разделение заслуживает тем большего интереса, что у хлористого аммония упругость диссоциации, равная 1 атм., достигается при  $338^\circ$ . Другими словами, обычные соединения двухвалентной платины не дают никакого заметного упрочнения по сравнению с хлористым аммонием (остановки на термограммах, связанные с удалением газообразных или парообразных продуктов, обычно отвечают  $p = 1$  атм.). Единственным исключением является хлороплатинат аммония, который, отщепляя два хлора, переходит в хлороплатинит, разлагающийся при  $380^\circ$ .

Для четырехвалентной платины можно отметить два пути окончательного распада комплекса: первый — при  $345$ — $380^\circ$  (хлороплатинит?),



Фиг. 21. Хлорид II основания Рейзе  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ .

второй — при  $400$ — $425^\circ$ . Таким образом, соединения четырехвалентной платины более прочны, чем хлористый аммоний. Отсутствие в нашем ряду простейших соединений с такой температурой начала разложения ( $400$ — $425^\circ$ ) заставляет предполагать наличие прочных двух или многоядерных комплексов высокой термической прочности. Их исследованию авторы придают большое значение\*.

8. Некоторые общие соображения по аммиакатам платины и палладия. На имеющихся у нас 26 термограммах отмечено 127 эффектов, т. е. более чем 5 превращений, в среднем, на соединение. Это является прекрасной иллюстрацией химической активности изучаемых соединений, ибо большинство эффектов

\* Различие температуры конца распада у двух- и четырехвалентной платины позволяет поставить вопрос об определении валентности термографическим методом.

отвечает химическим превращениям. Любопытно отметить, что нам пока не удалось отметить ни одного случая полиморфизма. При рассмотрении характера эффектов прежде всего бросается в глаза необыкновенно большое число экзотермических эффектов — 56 из 127, т. е. около 45 %. Такое соотношение неизвестно ни для одного другого класса соединений, и, таким образом, неравновесность многих аммиакатов платины и палладия нужно считать характернейшим их свойством. Если обратиться к сущности этих экзотермических процессов, то из 56 тридцать один эффект отвечает изомеризации и самоокислению-самовосстановлению. Направленная валентность приводит к изомерии, а прочность даже термодинамически неравновесных группировок (например, наличие в одной молекуле окислителя и восстановителя) позволяет им существовать до определенной температуры (в пределах 215—290°). Другими словами, многочисленность неравновесных форм связана с кардинальными особенностями комплексных соединений.

Отмеченный выше температурный интервал 215—290°, по современным представлениям о реакциях в твердом состоянии, отвечает началу подвижности внутри кристаллической решетки и таким образом может для этого типа соединений служить показателем их прочности. С этой точки зрения заслуживают специального интереса некоторые малые эффекты, например, при 100° у зеленой соли Магнуса и др.

9. Превращения металлической платины. А. В. Николаев [3] еще в 1938 г. обнаружил два экзотермических эффекта для металлической платины: один — при температуре около 400°, второй — при 510°. Рентгенографические данные показали, что здесь происходит укрупнение кристаллов платины. Мы пока не можем сказать о причине течения этого процесса в две стадии. Но уже ранее отмечалось [1], что эти две температурные точки связаны с каталитической активностью платиновой черни. Так, Вавон [9], нагревая этот катализатор, установил, что, начиная с 400°, его активность резко падает, а после 500° становится равной нулю. Таким образом, эти экзотермические эффекты являются прекрасным показателем необходимости избыточной энергии у катализатора для его активности.

При нагревании соли Пейроне до 170° А. В. Николаев (см. выше) получил смесь соли Рейзе и металлической платины. Кривая нагревания этой смеси (фиг. 21) дала все остановки соли Рейзе, одну новую при 285° (промежуточного вещества между цис- и трансформой?) и очень большие экзотермические эффекты платины (375° и 500°). Таким образом, мы получаем указание, как готовить высокоактивную платиновую чернь, а именно, длительным изотермическим выдерживанием соли Рейзе при 170°.

На имеющихся у авторов термограммах отмечено 26 эффектов для металлической платины при указанных выше температурах. Причина, вызывающая отсутствие платиновых эффектов на некоторых термограммах, сводится к тому, что конечное разложение комплекса происходит при температуре, близкой к первому платиновому эффекту, и металл получается сразу в крупных кристаллах. Таково положение с солью Гро, амидом тетрамина, хлорплатинатом аммония и комплексом Рубинштейна, т. е. в случаях самых прочных комплексов нашего ряда устойчивости. Единственным исключением является нитрат пентамина, начинающий разлагаться при 255° со вспышкой. Но и здесь нетрудно найти объяснение. Повидимому, максимальная температура вспышки достигает 390°, что и приводит к укрупненным кристаллам платины.

Таким образом, экзотермические превращения мелкой платины следует рассматривать как ее характерное свойство, наблюдаемое всегда,

когда оно может происходить. Наличие при тех же температурах экзотермических превращений для платины в случае исходных платиново-палладиевых соединений показывает, что металлический палладий не мешает данному превращению. Сам палладий не дает этого типа эффектов, но для родия их можно наблюдать при 490—515°, судя по двум термограммам.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. В. Изв. ИФХА, 13, 109 (1939).
2. Берг Л. Г., Николаев А. В. и Роде Е. Я. Термография. Изд. АН СССР (1944).
3. Николаев А. В. ДАН СССР, XX, 573 (1938).
4. Зягинцев О. Е. ЖРФХО, 58, 170 (1926). Чугаев Л. и Пшеницын Н. ЖРФХО, 52, 47 (1920). Гринберг А. и Птицын Б. Изв. Инст. по изучению платины, 9, 73 (1932).
5. Николаев А. В. и Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР, 5 (1940).
6. Курнаков Н. С. и Андриевский И. А. (частное сообщение).
7. Гринберг А. А. и Филиппов Ф. М. Изв. АН СССР, серия хим., 5, 245 (1937).
8. Рубинштейн А. М. ДАН СССР, 27, вып. 1 (1936).
9. Уавон С. г. 158, 409 (1914).