

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ, П. В. СИМАНОВСКИЙ И О. Д. СЛУЦКЕР

СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Впервые действие ацетонитрила на соединения, содержащие металлы платиновой группы в качестве комплексообразователя, было изучено в 1907 г. А. Гофманом и Г. Бугге [1] на примере взаимодействия ацетонитрила с хлороплатинитом калия. Указанные авторы установили, что ацетонитрил внедряется во внутреннюю сферу комплекса двумя молекулами, вытесняя при этом неионогенно связанные хлоры и образуя соединение, отвечающее диамминовому ряду $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$.

В дальнейшем, в 1915 г., Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский [2], изучая более подробно реакцию взаимодействия ацетонитрила с хлороплатинитом калия, подметили, что наряду с диацетонитрильным соединением $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ образуется такжеmonoацетонитрильное соединение $K[PtCH_3CNCI_3]$, отвечающее аммиачной соли Косса $K[PtNH_3Cl_3]$. В маточном растворе из-под диацетонитрильного соединения они могли констатировать присутствие этого легко растворимого продукта при помо-
ни хлорида I основания Рейзе, с которым monoацетонитрильхлорид платины дает труднорастворимую соль состава $[Pt(NH_3)_4][PtCH_3CNCI_3]_2$.

Наконец, в 1941 г. В. А. Головня [3] показала, что несмотря на энергичное воздействие ацетонитрила на комплексные хлориды двухвалентной платины, реакция как бы останавливается на двухзамещенном про-
дукте $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ и дальнейшего внедрения молекул ацетонитрила во внутреннюю сферу комплекса не происходит.

Что касается исследования взаимодействия ацетонитрила с другими платиновыми металлами, то здесь прежде всего необходимо отметить работу В. В. Лебединского и И. А. Федорова [4], посвященную вопросу о взаимодействии комплексных хлоридов родия с ацетонитрилом. Указанные авторы констатировали тот факт, что, в отличие от соединений двухвалентной платины, родий образует с ацетонитрилом соединения, в которых ни при каких условиях не удается внедрить более одной молекулы ацетонитрила во внутреннюю сферу комплекса: они могли получить лишь мо-
нозамещенные продукты, отвечающие общей формуле $Me_2[RhAcCl_5]$. Аналогичное явление наблюдали также В. В. Лебединский и П. В. Симановский [5] на соединениях трехвалентного иридия с ацетонитрилом: они также получили только соединения иридия, отвечающие моноамминовому ряду $Me_2[IrAcCl_5]$. Как бы в параллель к этому в 1939 г. В. В. Лебединский и В. А. Головня [6] изучили действие ацетонитрила на комплексные соединения четырехвалентной платины и также пришли к выводу, что бо-
лее одной молекулы нитрила внедрить во внутреннюю сферу комплекса не удается.

Из этих работ можно видеть, что при переходе от плоскостной модели к октаэдрической наблюдается своеобразная закономерность замещения внутрисферных хлоров на молекулы ацетонитрила, а именно: с появле-

нием третьей координаты происходит как бы закрепление связи центрального иона комплексообразователя с пятью оставшимися кислыми заместителями, препятствуя дальнейшему их замещению новыми молекулами нитрила. Повидимому, это должно быть распространено и на другие слабо связанные с центральным ионом молекулы, обладающие малой координационной «цепкостью», как, например, на молекулы воды и др. Действительно, невольно бросается в глаза аналогия между действием ацетонитрила и молекул воды на комплексные хлориды трехвалентных родия и придия. Как в том, так и в другом случае происходит образование аналогичных монозамещенных продуктов в первом случае—моноацетонитрильных соединений $\text{Me}_2[\text{RhAcCl}_5]$ и $\text{Me}_2[\text{IrAcCl}_5]$ и во втором — аквосолей $\text{Me}_2[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]$ и $\text{Me}_2[\text{IrH}_2\text{OCl}_5]$.

Соединения палладия с ацетонитрилом до сих пор оставались неизученными. Представляло несомненный интерес проследить способность комплексных хлоридов двухвалентного палладия вступать во взаимодействие с ацетонитрилом и исследовать возможность получения нитрильных соединений палладия, аналогичных соединениям двухвалентной платины. Известно, что стойкость комплексных соединений палладия вообще значительно меньше аналогичных соединений платины, примером чему могут служить хотя бы аммиачные комплексы этих двух металлов. В самом деле, если для переходного ряда двухвалентной платины $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4] \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ давно были известны все промежуточные члены — моно-, ди- и триаммиакаты,— то только сравнительно недавно А. А. Гринбергу [7] удалось доказать возможность существования и для двухвалентного палладия промежуточных членов этого переходного ряда. Указанный автор изолировал соединения, отвечающие моноамминовому ряду $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdNH}_3\text{Cl}_3]_2$ и триамминовому ряду $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]_2[\text{PtCl}_4]$. Таким образом, был заполнен пробел, существовавший в ряду аммиакатов двухвалентного палладия.

Исследование комплексных соединений палладия с ацетонитрилом представляло интерес еще и в том отношении, что здесь, в случае возможности изолирования палладиевого аналога ацетонитрильного хлорида Гофмана $[\text{Pd}2\text{AcCl}_2]$ и изучения его свойств, интересно было проследить действие аммиака на это соединение и сравнить полученные результаты с поведением платинового хлорида Гофмана $[\text{Pt}2\text{AcCl}_2]$ по отношению к аммиаку. Как известно, в 1915 г. Л. А. Чугаеву и В. В. Лебединскому [8] удалось показать, что при взаимодействии хлорида Гофмана с аммиаком, последний не только замещает оба хлора, но и входит во внутреннюю сферу комплекса двумя «лишними» молекулами с образованием аномального соединения, содержащего шесть нейтральных молекул во внутренней сфере: $[\text{Pt}2\text{Ac}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Дальнейшие исследования В. В. Лебединского и В. А. Головня не только показали, что и моноацетонитрильное соединение платины $\text{Me}[\text{PtAcCl}_3]$ также образует с аммиаком аномальное соединение, в котором во внутренней сфере содержится пять нейтральных молекул $[\text{PtAc}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, но и что эти «лишние» молекулы аммиака связаны не с платиной непосредственно, а с молекулами ацетонитрила и при действии соляной кислоты отщепляются одновременно с последними, подобно тому, как Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский наблюдали это для соединения $[\text{Pt}2\text{Ac}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Палладий как ближайший аналог платины естественно привлек в этом отношении наше внимание, и нам представлялось крайне интересным провести возможно более полную параллель между ним и платиною на примере их ацетонитрильных соединений.

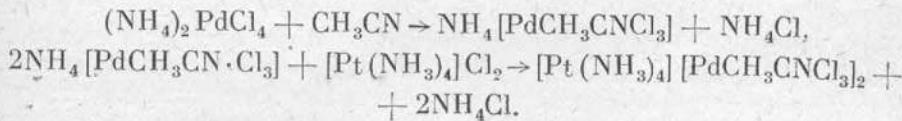
Еще в 1940 г. В. В. Лебединский и П. В. Симановский установили, что в результате взаимодействия ацетонитрила с хлоропалладитом аммо-

ния образуется диацетонитрильное соединение палладия $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$, аналогичное платиновому ацетонитрильному дихлориду. Палладиевый аналог хлорида Гофмана получался ими при слабом нагревании и последующем стоянии в течение суток на ходу смеси раствора хлоропалладита аммония с ацетонитрилом. Реакция протекала по следующей схеме: $(NH_4)_2PdCl_4 + 2CH_3CN = [Pd(CH_3CN)_2Cl_2] + 2NH_4Cl$. Вещество выпадало в осадок в виде бородавчатых или сросшихся в группы призматических кристаллов.

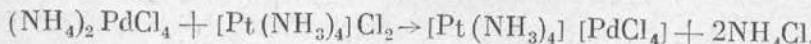
Позднее нами было подмечено, что это же соединение может быть получено в течение нескольких часов путем взбалтывания реакционной смеси при обычной температуре. Выход искомого продукта в последнем случае получается даже несколько больше, чем в первом случае. Наконец, мы обратили внимание на то, что, в отличие от аналогичного платинового соединения, которое отличается заметной прочностью как в сухом, так и во влажном состоянии, диацетонитрильное соединение палладия $[Pd_2AcCl_2]$ легко разлагается во влажном состоянии уже на фильтре.

Большое сходство поведения комплексного хлорида палладия с аналогичным хлоридом платины по отношению к ацетонитрилу, выражющееся в существовании аналогичных двузамещенных продуктов $[Pt_2AcCl_2]$ и $[Pd_2AcCl_2]$, заставило В. В. Лебединского и П. В. Симановского тогда же предположить также возможность существования в маточном растворе из под $[Pd_2AcCl_2]$ другого продукта — моноацетонитрильного соединения палладия Me $[PdAcCl_3]$, подобно тому, как это наблюдалось в свое время Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским [2] для двухвалентной платины, образующей в аналогичных условиях ацетонитрильный аналог соли Косса Me $[PtAcCl_3]$. И действительно, В. В. Лебединскому и П. В. Симановскому удалось подметить, что если к фильтрату от диацетонитрильного соединения палладия $[Pd_2AcCl_2]$ добавить раствор хлорида I основания Рейзе $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, то выпадает небольшое количество едва заметных под микроскопом прозрачных табличек нового соединения, по своему внешнему виду очень похожих на таблички платотетрамина соответствующего ацетонитрильного аналога соли Косса $[Pt(NH_3)_4][PtAcCl_3]_2$.

Образование подобного промежуточного палладиевого соединения, по-видимому, может быть представлено следующей схемой:



Однако выделить это соединение в чистом виде указанным авторам не удалось, так как оно всегда было загрязнено палладиево-платиновым аналогом соли Магнуса, который образуется благодаря присутствию в растворе непрореагировавшего хлоропалладита, дающего с хлоридом I основания Рейзе труднорастворимый осадок этого комплекса:



В последнее время нами были вновь предприняты попытки изолировать моноацетонитрильное соединение палладия Me $[PdAcCl_3]$ из фильтрата из под его диацетонитрильного соединения. Для этой цели мы вели фракционное осаждение находящихся в растворе продуктов раствором хлорида I основания Рейзе. Первые порции прибавляемого реагента давали объемистый осадок телесно-серого цвета, под микроскопом представлявший

собою длинные, практически непрозрачные, тонкие иголочки. Анализ этого осадка показал, что, несмотря на значительный против теории избыток ацетонитрила (цифры анализа см. в экспериментальной части настоящей статьи, стр. 49), в фильтрате из-под $[Pd_2AcCl_2]$ все же остается значительное количество непрореагировавшего хлоропалладита. Далее мы наблюдали, что после отделения $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$ добавление к фильтрату новой порции раствора платотетрамина ведет к образованию осадка уже не телесно-серого, а желто-коричневого цвета, под микроскопом представляющего собою смесь иголочек, очевидно, неполностью осажденного хлоропалладита платотетрамина и кристаллов таблитчатой формы какого-то другого соединения. Однако раскристаллизовать эти два вещества, в силу их близкой и в то же время малой растворимости, чрезвычайно трудно, в связи с чем получить в этих условиях в достаточно чистом состоянии платотетрамин моноацетонитрильного соединения палладия $[Pt(NH_3)_4][PdAcCl_3]_2$ оказалось практически невозможным. Мы наблюдали также, что промывные воды из-под диацетонитрильного соединения палладия $[Pd_2AcCl_2]$ при добавлении платотетрамина дают небольшое количество кристаллического осадка, состоящего под микроскопом из смеси иголочек с более ясно выраженным ромбическими табличками желто-розового цвета. Этот осадок может быть перекристаллизован из горячей воды. При этом получается достаточно однородный желтый кристаллический порошок, состоящий из микроскопических табличек ромбической формы, представляющий собою, повидимому, платотетрамин моноацетонитрильного соединения палладия $[Pt(NH_3)_4][PtAcCl_3]_2$. Однако выделить в достаточном для анализа количестве это вещество нам не удалось. Чтобы довести до конца реакцию взаимодействия ацетонитрила с хлоропалладитом и более полно удалить последний из реакционной смеси, мы прибавляли новую порцию ацетонитрила к фильтрату из-под диацетонитрильного соединения палладия и оставляли реакционную смесь стоять при обыкновенной температуре 1—2 дня; при этом мы наблюдали изменение бурой окраски раствора в светло-желтую. Если теперь добавить хлорид I основания Рейзе к этому раствору, то из раствора выпадает очень небольшое количество осадка розово-оранжевого цвета, выход которого настолько мал, что мы не имели возможности его проанализировать.

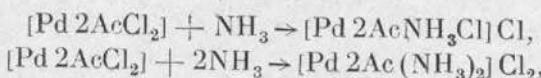
Таким образом, хотя существование моноацетонитрильного соединения палладия $Me[PdAcCl_3]$ в фильтрате из-под диацетонитрильного палладиевого аналога хлорида Гофмана, повидимому, и является вполне возможным и реальным, тем не менее, выделение его в чистом состоянии, в отличие от аналогичного соединения платины, представляет значительные трудности, вследствие своеобразного течения этой реакции, когда большая часть молекул хлоропалладита успевает прореагировать с ацетонитрилом с образованием двухзамещенного продукта, в то время как другая часть хлоропалладита остается непрореагировавшей.

Если диацетонитрильное соединение платины $[Pt_2AcCl_2]$ по отношению к действию разбавленной соляной кислоты является сравнительно устойчивым, то можно было предположить, что соответствующий диацетонитрильный хлорид палладия под действием соляной кислоты будет значительно легче отщеплять молекулы ацетонитрила и замещать их на хлор. Можно было ожидать также, что этот процесс пойдет ступенчато и что осторожным действием разбавленной соляной кислоты быть может удастся получить моноацетонитрильный палладиевый аналог соли Косса $Me[PdAcCl_3]$.

Однако наши опыты показали, что в результате действия разбавленной соляной кислоты с исключительной легкостью происходит отщепление обеих молекул ацетонитрила с образованием иона $[PdCl_4]''$. Последний

был охарактеризован нами в виде крайне мало растворимого смешанного платино-палладиевого аналога соли Вокелена $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$.

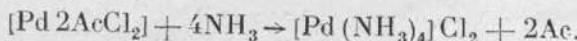
Исключительно малая прочность связи молекул ацетонитрила с центральным ионом палладия нашла свое отражение также и в реакции взаимодействия диацетонитрильного соединения палладия $[\text{Pd}2\text{AcCl}_2]$ с аммиаком. В то время, как ацетонитрильные соединения платины при взаимодействии с аммиаком, как это показали работы Л. А. Чугаева и В. В. Лебединского [8], а также работы В. В. Лебединского и В. А. Головня [9], образуют «аномальные» соединения, содержащие, в зависимости от количества молекул ацетонитрила, шесть или пять нейтральных молекул во внутренней сфере $[\text{Pt}2\text{Ac}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{PtAc}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, ацетонитрильное соединение палладия ведет себя совершенно иначе. А именно, здесь не только не наблюдается внедрения молекул аммиака во внутреннюю сферу с образованием одного из возможных смешанных ацетонитрильноаммиачных соединений



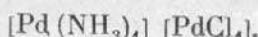
но и не наблюдается также образования характерных для платины «аномальных» смешанных ацетонитрильноаммиачных соединений с «лишними» молекулами аммиака во внутренней сфере:



Оказывается, что аммиак в условиях обычного воздействия на диацетонитрильхлорид палладия при нагревании полностью замещает все внутрисферные аддэнды, вытесняя не только хлор, но и молекулы ацетонитрила и образуя при этом палладотетраммин:



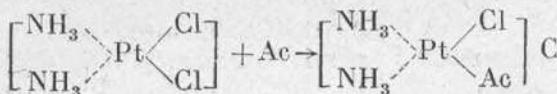
Последний был охарактеризован нами в виде соли Вокелена



Эта реакция вытеснения молекул ацетонитрила из внутренней сферы аммиаком протекает даже и в условиях исключительно мягкого и осторожного воздействия аммиака, без малейшего избытка последнего и на холоду.

Таким образом, в отличие от платины, палладиевое двуацетонитрильное соединение $[\text{Pd}2\text{AcCl}_2]$ при взаимодействии с аммиаком не дает аномальных смешанных ацетонитрильноаммиачных соединений. Последнее обстоятельство заслуживает особого внимания в связи с решением вопроса о характере связи между «лишними» молекулами аммиака и центральным ионом комплексообразователя в аномальных ацетонитрильноаммиачных соединениях платины.

С целью перехода к нормального вида смешанным аммиачноацетонитрильным соединениям палладия мы сделали попытку воздействовать ацетонитрилом на амиачные диаммины палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$. Пример платины показывает, что ацетонитрил может в известных случаях вытеснить из внутренней сферы комплекса хотя бы часть неионогенно связанных хлоров с образованием смешанных ацетонитрильноаммиачных соединений. Так, работы В. В. Лебединского и В. А. Головня [9] показали, что при действии ацетонитрила на соль Пейроне цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ один из внутрисферных хлоров уступает свое место молекуле ацетонитрила, в результате чего образуется хлорид ацетонитрильного аналога соли Клеве:



Однако, поскольку цисдиаммин палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, как это показал А. А. Гринберг [7], легко и самопроизвольно изомеризуется в трансдиамминхлорид, в котором трудно было рассчитывать на замену внутрисферного хлора на ацетонитрил*, мы решили попробовать подействовать ацетонитрилом на цисдиамминоксалат палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ с тем, чтобы проследить возможность размыкания оксалатного цикла и частичной или полной замены оксалатного остатка на молекулы ацетонитрила в указанном соединении. Наши опыты показали, однако, что оксалатный цикл в исследованном соединении палладия оказывается все же настолько прочно связанным с центральным ионом палладия, что не размыкается и не уступает своего места молекулам ацетонитрила. В связи с этим вопрос о возможности реального существования смешанных амиачноацетонитрильных соединений палладия на сегодняшний день надо считать открытым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

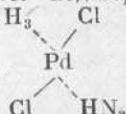
1. Диацетонитрилхлорид палладия $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$

Скорость образования малорастворимого диацетонитрилхлорида палладия зависит от концентрации исходного раствора хлоропалладита и от относительных количеств реагирующих веществ. Так, если взять 1 г хлоропалладита аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, растворить его в воде при нагревании и к горячему раствору прибавить 1 мл ацетонитрила**, то на другой день при условии стояния при обычной температуре выпадают сросшиеся в дружи в виде «бородавок» призматические кристаллы диацетонитрилхлорида



Если же взять более разбавленный (5%) раствор хлоропалладита и прибавить к нему большой избыток ацетонитрила (до 10—12 мол. CH_3CN на 1 атом Pd), то образование диацетонитрильного соединения начинается уже на холода и притом почти сразу. Течение реакции между хлоропалладитом и ацетонитрилом может быть ускорено постоянным взбалтыванием реакционной смеси. Реакция при этих условиях практически заканчивается через 8—10 часов. Получается мелкокристаллический порошок светло-желтого цвета. Выход продукта достигает 65—70% теоретического. Полученный кристаллический порошок быстро отсасывается от маточного раствора и как можно быстрее промывается ледяной водою, а затем спиртом. Эта предосторожность совершенно необходима, так как диацетонитрилхлорид палладия во влажном состоянии, в особенности если он состоит из мелких кристаллов, очень быстро начинает разлагаться и темнеть. В связи с этим полученное вещество не удается перекристаллизовать из водного

* Специально поставленные опыты подтвердили это: транспалладозаммин



не реагирует с ацетонитрилом. В этом отношении палладий в точности повторяет свойства платины, из диамминов которой, как бы в противоречие с закономерностью трансвлияния И. И. Черняева, способным к замене внутреннего хлора на ацетонитрил оказывается только цисизомер, т. е. соль Пейроне [9].

** Что отвечает 4 мол. CH_3CN на 1 атом Pd.

раствора, потому что раствор при нагревании быстро мутнеет и даже чернеет.

Анализ полученного продукта дал следующие результаты:

0.1068 г	воздушно-сухой	соли	дали	0.0437 г	Pd
0.1034 »	»	»	»	0.0533 »	
0.1503 »	»	»	»	0.0610 »	
0.1028 »	»	»	»	0.0420 »	
Для $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ ($M = 259.68$)					
Вычислено % . . . Pd 41.09					
Найдено % . . . Pd 40.91					
40.80					
40.58					
40.85					

Поскольку диацетонитрилхлорид палладия $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ является мало устойчивым в водном растворе, постолько определение молекулярной электропроводности его не могло быть произведено.

2. Попытка выделенияmonoацетонитрильного соединения палладия $Me[PdCH_3CN \cdot Cl_3]$ из маточного раствора из-под диацетонитрилхлорида

Большое сходство химических свойств палладия и платины, доказанный Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским [2] факт реального существования monoацетонитрильного соединения двухвалентной платины $Me[PtCH_3CN \cdot Cl_3]$, а также сравнительно низкие выхода диацетонитрилхлорида палладия, заставляли нас предположить возможность присутствия monoацетонитрилхлорида в маточном растворе из-под диацетонитрильного соединения.

С целью выделения предполагаемого соединения из раствора, к фильтрату из-под диацетонитрильного соединения палладия прибавлялся по каплям раствор тетраммина платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Первые порции прибавляемого хлорида основания Рейзе давали объемистый телесно-серого цвета мелкокристаллический осадок, который под микроскопом представлял собой, главным образом, тонкие непрозрачные иглы с очень небольшой примесью ромбических табличек. Осадок практически нерастворим в воде.

Анализ этого осадка показал, что он представляет собою почти чистый аналог соли Вокелена $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$. Вот результаты анализа:

0.1132 г вещества	дали	0.0657 г смеси Pt+Pd	и	0.1255 г AgCl
Для $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$		($M = 511.98$)		
Вычислено % . . .	Pt+Pd	58.98	Cl	27.70
Найдено % . . .	Pt+Pd	58.03	Cl	27.47

Полученные результаты указывают на то, что, несмотря на наличие избытка ацетонитрила, давшего с хлоропалладитом диацетонитрильное производное $[Pd_2AcCl_2]$, в маточном растворе все еще остается значительное количество непрореагировавшего хлоропалладита.

Мы наблюдали, что если после отделения первого осадка аналога соли Вокелена к фильтрату прибавить новую порцию раствора хлорида I основания Рейзе, то из раствора выпадает новый кристаллический продукт уже желто-коричневого цвета, под микроскопом представляющий собою смесь преимущественно очень мелких прозрачных желто-розовых ромбических табличек с небольшим количеством тонких иголочек.

Анализ этого продукта дал следующие результаты.

0.1147 г вещества дали 0.0674 г суммы Pt+Pd=57.88%.

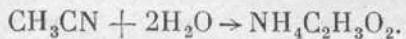
Поскольку для $[Pt(NH_3)_4][PdCH_3 \cdot CNCl_3]_2$ теоретически сумма Pt+Pd равна 52.96%, а для $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$ сумма Pt+Pd равна 58.98%,

постольку нужно притти к заключению, что и в этом случае, к сожалению, мы имели дело со смесью двух продуктов. Несмотря на неоднократные попытки нам не удалось разделить таким образом нацело эти два соединения и получить в чистом виде достаточное количество табличек, представляющих собою, повидимому, тетраммин моноацетонитрилхлорида палладия $[Pt(NH_3)_4][PdCH_3CNCl_3]_2$. Нами было подмечено, что растворимость последнего продукта несколько выше, чем растворимость палладиевого аналога соли Вокелена $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$. Однако разделить эти два соединения путем кристаллизации из водных растворов нам также не удалось, так как, во-первых, платотетраммина моноацетонитрильного соединения палладия всегда получается чрезвычайно мало и, во-вторых, потому, что при нагревании его растворов и даже просто во влажном состоянии он легко разлагается.

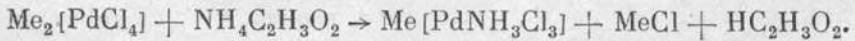
Если к фильтрату из-под диацетонитрильного соединения палладия $[Pd_2AcCl_2]$, прежде чем осаждать его платотетраммином, добавить новое количество ацетонитрила с тем, чтобы заставить оставшийся непрореагировавшим хлоропалладит вступить в реакцию с ацетонитрилом, то при стоянии смеси в течение 2—3 суток наблюдается изменение цвета раствора (бурый раствор становится светло-желтым). Если теперь к полученному желтому раствору прибавить раствор хлорида I основания Рейзе, то при этом выпадает очень незначительное количество желто-розового цвета мелкокристаллического осадка, представляющего собою под микроскопом сросшиеся группы пластинчатых кристаллов. Однако, ввиду крайне малых выходов, произвести анализ последних нам пока не удалось.

Не удается получить однородного продукта также и при длительном (более 1 месяца) стоянии маточного раствора из-под диацетонитрильного соединения палладия. Осажденный из такого раствора хлоридом I основания Рейзе серо-сиренево-коричневого цвета продукт при анализе дает цифры содержания суммы Pt+Pd в среднем около 57.44% при содержании Cl — 27.76% и N — 11.42%, что значительно уклоняется от теоретических цифр для $[Pt(NH_3)_4] \cdot [PdCH_3CNCl_3]_2$.

Можно, конечно, сделать предположение, что причина отклонения полученных цифр от теоретических обусловлена не примесью аналога соли Вокелена и не тем, что моноацетонитрильное соединение является очень непрочным, а тем, что при длительном стоянии ацетонитрил подвергается гидролизу с образованием ацетата аммония:



Последний же действует на хлоропалладит с образованием палладиевого аналога соли Косса:



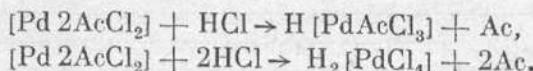
Примесь последнего продукта или, вернее, его платотетраммина, разумеется, не могла не оказаться на результатах анализа.

Постольку наши опыты показали исключительную трудность изолирования моноацетонитрильного соединения палладия $Me[PdCH_3CN \cdot Cl_3]$ из маточного раствора из-под диацетонитрильного палладиевого хлорида $[Pd_2AcCl_2]$, постольку мы решили попробовать получить моноацетонитрильное соединение палладия $Me[PdCH_3CN \cdot Cl_3]$ путем отщепления одной молекулы ацетонитрила от диацетонитрильного соединения действием соляной кислоты:



3. Действие соляной кислоты на диацетонитрилхлорид палладия [Pd(CH₃CN)₂Cl₂].

В концентрированной соляной кислоте на холода диацетонитрильное соединение палладия [Pd₂AcCl₂] растворимо очень плохо. В разбавленной 1:1 соляной кислоте диацетонитрилхлорид легко растворяется уже при очень слабом нагревании. Образуется красновато-коричневый раствор, в котором можно предположить наличие как промежуточного моноацетонитрильного соединения H[PdAcCl₃], так и продукта полного вытеснения обеих молекул ацетонитрила из внутренней сферы — H₂[PdCl₄]:



Было взято 1.5 [Pd₂AcCl₂] и растворено в 80 мл разбавленной 1:1 соляной кислоте без нагревания. К полученному красновато-коричневому раствору прибавлялся по каплям раствор хлорида I основания Рейзе. Сразу же выпадал объемистый осадок телесно-серого цвета, представляющий собой под микроскопом смесь иголочек, чрезвычайно похожих на иголочки соли Вокелена с незначительным количеством какого-то неяснокристаллического вещества. Осадок отфильтровывался, промывался ледяной водой и спиртом. Поскольку осадок оказался неоднородным, мы попытались его перекристаллизовать из воды, подкисленной 2—3 каплями соляной кислоты. В результате нам удалось получить совершенно однородные мелкие игольчатые кристаллы розового цвета. Анализ этого продукта дал следующие результаты:

0.1083 г	вещества	дали	0.0639 г	смеси Pt+Pd
0.1400 г	»	»	0.0827 г	» + »
0.1136 г	»	»	0.0667 г	» + »
0.2864 г	»	»	0.1689 г	» + »
0.1218 г	»	»	11.9 мл N ₂ при 740 мм давления и 13.5°C	
0.1146 г	»	»	0.1168 г	AgCl

Для [Pt(NH ₃) ₄] ⁺ [PdCl ₄] ⁻ (<i>M</i> = 511.90)		
Вычислено % . . .	Pt+Pd	58.98
		Cl 27.70
Для исследуемого вещества		
Найдено % . . .	Pt+Pd	59.00
		59.07
		58.71
		59.00

Полученные данные говорят за то, что в указанных условиях диацетонитрильное соединение палладия [Pd₂AcCl₂] под действием соляной кислоты с большой легкостью отщепляет обе молекулы ацетонитрила с образованием иона [PdCl₄]⁻, не давая при этом промежуточного продукта — моноацетонитрильного иона [PdAcCl₃]⁺.

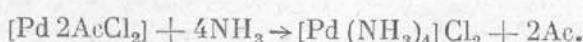
4. Действие аммиака на диацетонитрилхлорид палладия [Pd(CH₃CN)₂Cl₂]

При кипячении диацетонитрилхлорида с избытком аммиака происходит чрезвычайно быстрое растворение осадка и образование бесцветного раствора. Если полученный раствор выпарить на водяной бане досуха для удаления избытка аммиака, полученный осадок растворить в небольшом количестве воды и после фильтрования обработать раствором хлороплатината, то из раствора выпадает розовый осадок аналога соли Вокелена (под 4*

микроскопом — тонкие иголочки) $[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$. Анализ полученного таким образом соединения дал следующие результаты:

0.1111 г вещества дали 0.0646 г суммы Pt+Pd
0.0514 г » » 0.0302 г » » + »
Для $[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$ ($M = 511.90$)
Вычислено % . . . Pt+Pd 58.98
Найдено % . . . Pt+Pd 58.14
58.70

Таким образом, в указанных условиях, в отличие от платины, дающей с аммиаком «аномальное» смешанное аммиачноацетонитрильное соединение $[Pt2Ac(NH_3)_4]Cl_2$, для палладиевого комплекса происходит не только замещение всех внутрисферных хлоров на аммиак, но и отщепление молекул ацетонитрила с заменой их также молекулами аммиака:



Для выяснения возможности замены внутрисферных хлоров в диацетонитрильном соединении палладия $[Pd2AcCl_2]$ молекулами аммиака без вытеснения молекул ацетонитрила из внутренней сферы и для решения вопроса о возможности внедрения «лишних» молекул аммиака с образованием «аномальных» смешанных ацетонитрильноаммиачных соединений, мы произвели дополнительные опыты действия аммиака на $[Pd2AcCl_2]$ в более мягких условиях.

Было взято 1.0 г $[Pd2AcCl_2]$, 20 мл воды и 5.0 мл конц. аммиака. Смесь встряхивалась при обычной температуре. Уже через 5—10 минут осадок растворялся. Оставшаяся небольшая розовая муть отфильтровывалась и полученный раствор выпаривался досуха при обыкновенной температуре в вакуум-экскаторе над серной кислотою. Сухой остаток растворялся в воде, и раствор обрабатывался хлороплатинитом калия. При этом выпадал осадок аналога соли Вокелена $[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$ розового цвета (под микроскопом — иголочки).

Анализ подтвердил состав полученного соединения:

0.1014 г вещества дали 0.0598 г суммы Pt+Pd
0.1724 г » » 0.1016 г » » + »
0.1173 г » » 0.0690 г » » + »
0.1141 г » » 11.0 мл N_2 при 745 мм давления и 17°C



Вычислено % . . . Pt+Pd 58.98	N 10.95
Найдено % . . . Pt+Pd 58.97	N 11.13
58.93	
58.77	

Аналогичные результаты получались и в том случае, когда мы взвешивали кристаллы $[Pd2AcCl_2]$ с водою и к последней прибавляли аммиак по каплям до неполного растворения взятого вещества, с тем чтобы в растворе не было ни малейшего избытка аммиака. Однако и в этих условиях происходило полное замещение всех внутрисферных заместителей на молекулы аммиака с образованием тетраммина палладия $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.

Эти опыты говорят за резкое ослабление прочности связи между центральным ионом комплексообразователя с молекулами ацетонитрила и ослабление координационной «цепкости» последнего при переходе от платины к палладию.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что ацетонитрил обладает способностью внедряться во внутреннюю сферу палладиевых комплексов хлороряда $\text{Me}_2[\text{PdCl}_4]$.
2. Получено в свободном состоянии диацетонитрильное соединение палладия $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, являющееся аналогом платинового хлорида Гофмана $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$.
3. Показано, что прочность связи молекул ацетонитрила с центральным ионом палладия значительно уступает прочности связи платины с молекулами ацетонитрила.
4. Исследовано взаимодействие диацетонитрилхлорида палладия $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ с соляной кислотою и аммиаком.
5. Показано, что соляная кислота легко отщепляет обе молекулы ацетонитрила от диацетонитрилхлорида $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ с образованием иона $[\text{PdCl}_4]^-$.
6. Показано, что аммиак не дает с диацетонитрилхлоридом палладия аналогичных платиновым аномальных ацетонитрильноаммиачных соединений с шестью нейтральными молекулами во внутренней сфере $[\text{Pt}_2\text{Ac}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$.
7. Показано, что аммиак вытесняет обе молекулы ацетонитрила из внутренней сферы диацетонитрилхлорида палладия с образованием иона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{..}$.
8. Показано, что, в отличие от платины, изолированиеmonoацетонитрилхлорида $\text{Me}[\text{PdCH}_3\text{CNCI}_3]$ представляет значительные трудности.
9. Изучена реакция взаимодействия ацетонитрила с трансдиамминхлоридом палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; при этом показано, что подобно хлориду II основания Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ трансдиамминхлорид палладия не реагирует с ацетонитрилом.
10. Показано, что цисдиаминоксалат палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ не реагирует с ацетонитрилом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann K. A. und Bugge G. Ber., 40, 1772, (1907).
2. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. С. р., 162, 43 (1916).
3. Головня В. А. Диссертация. Москва, 1941. Архив библиотеки ИОНХ АН СССР.
4. Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Инст. по изучению платины АН СССР, 12, 87 (1935).
5. Лебединский В. В. и Симановский П. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 16, 53 (1939).
6. Лебединский В. В. и Головня В. А. Научно-исслед. работы хим. инст. и лаборат. АН СССР (1939).
7. Гриберг А. А. Изв. Инст. по изучению платины АН СССР, 11, 95 (1933).
8. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. С. р., 161, 563, 161 (1915).
9. Лебединский В. В. и Головня В. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 16, 57 (1939).