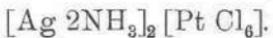


Об особых видах реакций вытеснения, наблю-  
даемых на комплексных соединениях.

А. А. Гринберга.

I.

В совместной работе с Н. К. Пшеницыным изучались явления миграции амина от одного металла к другому, имеющие место при нагревании гетерометаллических соединений. Явление миграции в описанных случаях носит довольно сложный характер, ибо здесь в сущности налагаются друг на друга 2 особых явления: разрыв связи амина с не-платиновым атомом и преодоление пассивных сопротивлений, обусловленных наличием группировки  $[PtCl_4]$ . В литературе отмечены случаи, когда такие пассивные сопротивления настолько велики, что преодоление их достигается лишь значительно выше той температуры, при которой амин отщепляется от того металлического атома, с которым он был первоначально связан, и, благодаря этому, перегруппировка не может осуществиться. Такой случай наблюден, например, Чугаевым и Пшеницыным при попытке осуществить термическую перегруппировку



В то время, как нагревание соответствующего хлороплатинита уже до  $100^\circ$  приводило к переходу амиака от Ag к Pt с образованием в 1-ую очередь  $[Pt\ 4NH_3]Cl_2$ , в случае хлороплатината наблюдалось лишь простая диссоциация по уравнению



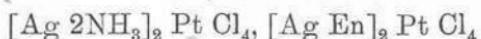
Это именно и находит себе объяснение в большой прочности группировки  $[Pt\ Cl_6]$ , требующей для своего разрушения гораздо более сильного термического воздействия нежели



Между тем не подлежит никакому сомнению, что атом платины обладает несравненно большей способностью к образованию комплексов с аминами, нежели серебро. Если бы мы имели возможность привести в соприкосновение аргентаминовый ион со свободными ионами металлической платины, то несомненно

следовало бы ожидать непосредственного перехода амина от слабо удерживающего его серебра к чрезвычайно прочно удерживающей платине.

Ведь, самая возможность получения таких продуктов, как



и т. п., представляющих собой, по существу, системы, находящиеся в ложном равновесии, обусловлена именно наличностью пассивных сопротивлений в группировке  $[\text{Pt Cl}_4]$ , а также тем обстоятельством, что аргентаминовые хлороплатиниты чрезвычайно мало растворимы и сразу же выделяются из раствора в виде твердой фазы. Когда мы прибавляем хлороплатинит калия к раствору ляписа, пересыщенному тем или иным амином, то мы имеем как мгновенно протекающую ионную реакцию взаимодействия аргентаминового иона с ионом  $\text{Pt Cl}_4$ , приводящую к образованию трудно-растворимого соединения, так и гораздо более медленно протекающую неионную реакцию взаимодействия между избытком амина и  $\text{K}_2[\text{Pt Cl}_4]$ , ведущую в первую очередь к образованию непроводящих тока соединений типа соли Пейроне. Однако, скорость 2-й реакции очень мала по сравнению со скоростью первой, и это обстоятельство в связи со способностью иона  $[\text{Pt Cl}_4]$  давать трудно-растворимые продукты со многими комплексными двух- и одновалентными ионами и делает  $\text{K}_2[\text{Pt Cl}_4]$  столь ценным орудием для обнаружения и идентификации нестойких металламиновых ионов<sup>3)</sup>.

Результаты предыдущей работы показали, что различные двувалентные металлы довольно резко различаются друг от друга в способности давать прочные комплексы с этилендиамином, и поэтому мне представлялось, что если выключить влияние пассивных сопротивлений, осложняющих картину, то можно наблюдать реакции непосредственного самопроизвольного перехода амина от элементов, с которыми он связывается менее прочно, к элементам, тенденция которых к образованию стойкого комплекса с данным амином выражена более ярко.

К сожалению, как известно, получить в водном растворе свободные ионы платины в сколько-нибудь значительных количествах невозможно, поэтому надлежало избрать комбинацию из каких-нибудь иных элементов. Очень удобной оказалась система  $[\text{Zn } 3\text{En}] \text{SO}_4 \leftarrow \text{Ni SO}_4$ .

II:

[Zn 3En]SO<sub>4</sub> приготавлялся, по Вернеру, непосредственным прибавлением разбавленного водного раствора этилендиаминомоногидрата к концентрированному раствору Zn SO<sub>4</sub>. При этом сначала имеет место осаждение Zn(OH)<sub>2</sub>, однако осадок вновь растворяется в избытке амина. Получающийся, таким образом, совершенно прозрачный раствор слегка упаривался на водяной бане. При этом из раствора выделяются прекрасно образованные большие бесцветные прозрачные иглы. Вещество очень легко может быть получено в совершенно чистом состоянии.

Анализ его дал следующие результаты:

I 0,4190 гр. вещества дали 0,2852 гр. Ba SO<sub>4</sub>

II 0,3483 " " 0,1847 " Zn NH<sub>4</sub> PO<sub>4</sub>.

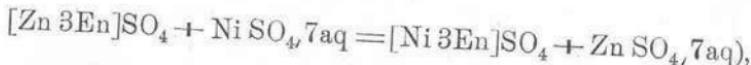
Вычислено для [Zn 3En]SO<sub>4</sub>: 28,14% SO<sub>4</sub>; 19,15% Zn;  
Найдено: 28,01% SO<sub>4</sub>; 19,44% Zn;

[Zn 3En]SO<sub>4</sub> довольно легко растворим в холодной воде, еще легче при некотором нагревании.

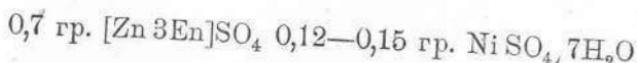
Если прибавить к бесцветному водному раствору



несколько капель разбавленного раствора Ni SO<sub>4</sub> (как известно, зеленого), то сразу же можно отметить появление розово-фиолетовой окраски, характерной для иона [Ni 3En]<sup>++</sup>. Изменение окраски происходит моментально. Если количество прибавленного Ni SO<sub>4</sub> невелико (значительно меньше, чем полагалось бы по уравнению



то, повидимому, образуется только триэтилендиаминникельсульфат и никакого осадка не выпадает. Если же брать большие количества Ni SO<sub>4</sub>, то раствор синеет (окраска характерная для иона [Ni 2En]<sup>++</sup>), и при этом выпадает гидрат окиси цинка. Я обычно брал са 0,7 гр. [Zn 3En]SO<sub>4</sub>. Вычисленное, по вышеприведенному уравнению, количество Ni SO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O составляет са 0,58 гр. Картина гладкого образования [Ni 3En]SO<sub>4</sub> имеет место, если прибавить к



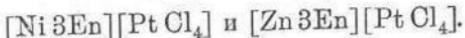
и притом понемногу, по каплям. Если же сразу прибавить теоретическое количество, то, как уже было сказано, наблюдается посинение и выпадение гидрата окиси цинка.

Оба получавшиеся таким образом раствора, т. е. как розово-фиолетовый, так и синий, были подвергнуты более подробному изучению, давшему следующие результаты:

**А. Розово-фиолетовый раствор:** получен прибавлением 0,12 гр.  $\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  к раствору 0,7 гр.  $[\text{Zn } 3\text{En}] \text{SO}_4$  в 30 см<sup>3</sup>. воды.

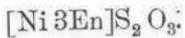
Раствор очень слабо подогревался и отфильтровывался от следов  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Он показал следующее отношение к различным реактивам:

a) с  $\text{K}_2[\text{Pt Cl}_4]$  немедленно получаются розовые иглы, которые, как показало более подробное исследование, представляют смесь



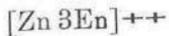
Отделить друг от друга эти 2 хлороплатинита не удалось.

b) с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  сразу выпадают очень красивые фиолетовые кристаллы соли Boerdam'a  $[\text{Ni } 3\text{En}] \text{S}_2\text{O}_3$ , оказавшиеся по внешнему виду и кристаллической форме совершенно идентичными со специально приготовленным для контроля



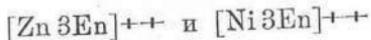
Однако, под микроскопом можно заметить примешанные к ним бесцветные кристаллы  $[\text{Zn } 3\text{En}] \text{S}_2\text{O}_3$ .

Специально поставленные опыты обнаружили, что ион



так же, как и  $[\text{Ni } 3\text{En}]^{++}$ , дает трудно растворимые тиосульфат, а также хлороплатинат, так что и таким путем провести разделение невозможно.

Вообще, следует отметить, что ионы



проявляют во всех отношениях, кроме цвета, большое химическое сходство, так что добиться их разделения на основе неодинаковой растворимости соответствующих солей не представляется возможным.

Несмотря на это, самый факт образования в растворе иона  $[\text{Ni } 3\text{En}]^{++}$  не подлежит сомнению. За это говорит, как идентификация кристаллов тиосульфата, так уже и одно изменение

окраски раствора. Спектроскопическое сравнение растворов  $[Ni\text{3En}]SO_4$  и 0,7 гр.  $[Zn\text{32n}]SO_4 + 0,12$  гр.  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  обнаружило в обоих растворах присутствие одной и той же довольно широкой полосы поглощения, лежащей приблизительно между 520—570 мк. Результаты более точных спектрофотометрических измерений будут своевременно опубликованы.

**В. Синий раствор:** получен прибавлением 0,58 гр.  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  к раствору 0,7 гр.  $[Zn\text{3En}]SO_4$  в 30 см.<sup>3</sup> воды.

При приливании раствора  $NiSO_4$  к раствору триэтилендиаминцинксульфата сначала появляется уже описанная розово-фиолетовая окраска: при дальнейшем приливании раствор синеет и выделяется гидрат окиси цинка. Для окончания реакции и коагуляции  $Zn(OH)_2$  раствор нагревался в течение получаса на водяной бане, затем фильтровался и осаждался хлороплатинитом калия. При этом образуется состоящий из микроскопических розовых иголочек осадок, состав которого отвечает формуле  $[Ni\text{3En}][PtCl_4]$ . При этом выяснилось, что, если желательно получить этот осадок по возможности в чистом виде, то надо фильтровать раствор сразу же по прибавлении хлороплатинита калия.

Если же дать раствору некоторое время постоять, то к светло-розовым кристаллам  $[Ni\text{3En}][PtCl_4]$  примешиваются также постепенно выпадающие из раствора оранжево-красные кристаллы менее богатого этилендиамином хлороплатинита  $[Ni\text{2En}][PtCl_4]$ . На то, что этот последний хлороплатинит выпадает не сразу после прибавления  $K_2[PtCl_4]$ , но лишь спустя некоторое время, указал уже в 1898 г. академик Н. С. Курнаков, впервые получивший это соединение<sup>4)</sup>.

Полученный вышеописанным способом хлороплатинит отсывался на воронке Гирша, промывался сначала горячей водой (до исчезновения реакции на  $SO_4^{''}$  с  $BaCl_2$ ), затем метиловым спиртом и высушивался до постоянного веса в эксикаторе над серной кислотой.

Я привожу здесь результаты анализа двух образцов хлороплатинита: один образец был отфильтрован сразу же по прибавлении  $K_2[PtCl_4]$  и уже по его окраске можно было судить о малом количестве примеси диэтилендиаминового продукта, второй же образец отфильтрован после довольно долгого стояния раствора и гораздо краснее предыдущего.

a) Анализ первого образца:

Взято 0,1398 гр. вещества; получено 0,0477 гр. металлич. Pt  
и 0,0695 " NiD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\*)

Вычислено для [Ni 3En] [PtCl<sub>4</sub>]: 33,91% Pt; 10,2% Ni  
найдено: 34,12% " 10,1% Ni

b) Анализ второго образца:

1. Навеска: — 0,1416 гр.; найдено 0,1457 гр. Ag Cl

2. " — 0,2466 " 0,0859 " Pt и 0,1270 гр. NiD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Вычислено для [Ni 3En] [PtCl<sub>4</sub>]: 33,91% Pt; 10,2% Ni; 24,62% Cl

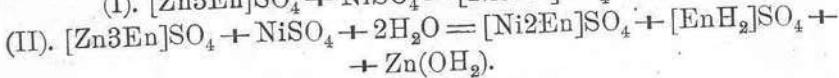
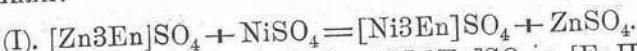
Найдено: 34,88% " 10,46% Ni; 25,42% Cl

Результаты анализа первого образца вполне точно отвечают формуле [Ni 3En] [Pt Cl<sub>4</sub>]. Второй образец дал несколько более высокие цифры.

Теоретические цифры для чистого [Ni 2En] [Pt Cl<sub>4</sub>] составляют: 37,85% Pt; 11,38% Ni и 27,5% Cl.

Приведенные результаты показывают, что, действительно, никель, в качестве элемента, способного давать более прочные аминаты, нежели цинк, вытесняет этот последний из соединения с этилендиамином и занимает его место. При этом возникают, как продукты полного перехода амина, т. е. [Ni 3En]<sup>+++</sup>, так и частичного [Ni 2En]<sup>++</sup>.

Эти результаты могут найти себе выражение в следующих уравнениях:



Только что описанные явления характерны отнюдь не только для системы [Zn 3En]SO<sub>4</sub> + Ni SO<sub>4</sub>aq.

Совершенно подобные же отношения наблюдаются также на системе [Cd 3En]SO<sub>4</sub> + Ni SO<sub>4</sub>aq. И здесь также мы имеем дело с миграцией этилендиамина от Cd к Ni, которая сразу же может быть установлена по моментально наступающему характерному изменению окраски раствора.

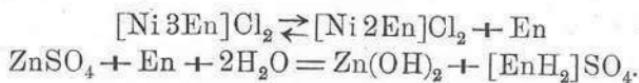
Далее, в полном согласии с результатами предыдущей работы, мы можем наблюдать переход этилендиамина от цинка к меди, имеющий место при смешении растворов [Zn 3En]SO<sub>4</sub> и Cu SO<sub>4</sub>aq. При этом образуется куприаминовый катион, по-видимому [Cu 2En]<sup>++</sup>.

Из этих примеров можно видеть, что явление миграции за-

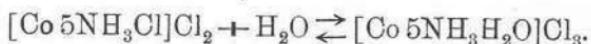
\*) NiD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> обозначает диоксамин никеля.

заместителя, требующее в случае твердых тел более или менее значительного повышения температуры, может в известных условиях протекать на холода совершенно самопроизвольно.

Весьма интересным представляется следующий опыт: если прилить к раствору  $[Ni\ 3En]Cl_2$ , resp  $[Ni\ 3En]SO_4$ , значительное количество концентрированного раствора сульфата цинка, то происходит изменение окраски из красно-фиолетовой в синюю (образование гидратов  $[Ni\ 2En]^{++}$ ) и одновременно выпадает  $Zn(OH)_2$ . Таким образом одна молекула этилендиамина отрывается от никеля цинком. Этот процесс может быть представлен уравнением:



Для более глубокого понимания природы описанных реакций, необходимо вкратце рассмотреть некоторые свойства водных растворов комплексных соединений. При сравнении различных комплексных соединений в смысле прочности их водных растворов, мы наряду со столь прочными соединениями, как  $[Co\ 6NH_3]Cl_3$ ,  $[Pt\ 6NH_3]Cl_4$ , в которых находящиеся во внутренней сфере заместители (в данном случае молекулы аммиака) не замещаются водой, видим также такие соединения, как напр.  $[Co\ 5NH_3 Cl]Cl_2$ , в растворе которых довольно легко происходит замещение внутреннего хлора водой с образованием аквосолей. При этом в растворе возникает равновесие:

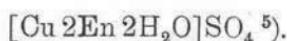


К подобного рода „равновесным“ комплексам, в растворах которых имеются равновесия между различными аммин- и аквокатионами, и относятся аммиакаты и аминаты меди, никеля, цинка и кадмия.

Что касается меди, то Вернеру удалось наблюдать непосредственное замещение амина водой, на примере соединения

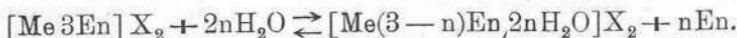


свеже-приготовленный концентрированный раствор этой соли сине-фиолетового цвета, однако достаточно разбавить этот раствор, чтобы произошло покраснение. Из этого разбавленного раствора Вернеру удалось выделить соединение



Это соединение представляет собой ничто иное, как исходный продукт, в котором одна молекула этилендиамина замещена двумя молекулами воды. Подобные промежуточные аминин-акво-соединения описаны и для никеля.

Можно допустить, что в растворах упомянутых аминатов существуют равновесия типа:



Наличность свободного этилендиамина в растворах триэтилендиаминатов двуvalентных металлов доказывается следующими обстоятельствами: во 1) водные растворы триэтилендиаминатов (в частности цинка и кадмия) показывают слабо-щелочную реакцию и во 2) растворимость этих соединений заметно уменьшается от прибавления свободного этилендиамина<sup>4)</sup>.

После всего сказанного становится понятной та большая скорость, с которой протекают описанные реакции миграции этилендиамина: дело сводится здесь к смешению имеющегося в растворе равновесия.

Когда мы действуем  $\text{Ni SO}_4$  на раствор  $[\text{Zn}3\text{En}] \text{SO}_4$ , то этилендиамин мигрирует от цинка к никелю, ибо никель обладает большим сродством к En и образующаяся система устойчивее первоначальной. Тем не менее наличие обратной реакции при действии избытка  $\text{Zn SO}_4$  на  $[\text{Ni}3\text{En}] \text{Cl}_2$  или  $[\text{Ni}3\text{En}] \text{SO}_4$  указывает нам на то, что мы в сущности имеем дело с обратимым процессом, совершенно напоминающим явление распределения основания между двумя различными по силе кислотами.

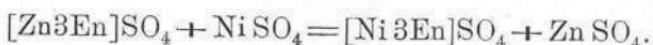
Однако, нормальное состояние равновесия в нашем случае нарушается вторичными процессами, в частности уже тем, что первый продукт присоединения этилендиамина к  $\text{Zn SO}_4$ , предполагаемый  $[\text{Zn En}, 4\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4$  или общее  $[\text{Zn En}, \text{aq}] \text{SO}_4$ , крайне неустойчив, немедленно гидролизуется с образованием  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и этилендиаминсульфата, и таким образом равновесие смешается.

Благодаря исследованиям А. Вернера и Н. С. Курнакова известно, что аминаты никеля, цинка, кадмия разлагаются минеральными кислотами, причем амин, в нашем случае этилендиамин, переходит к водороду кислоты. Если сравнить реакции действия на  $[\text{Zn}3\text{En}] \text{SO}_4$ , с одной стороны, кислот, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а с другой,  $\text{Ni SO}_4$ , то можно видеть, что обе реакции

что существу аналогичны. В случае кислоты, мы имеем процесс, протекающий по уравнению:



а в случае  $\text{Ni SO}_4$ , по уравнению



Разница этих двух реакций заключается лишь в том, что координационная емкость водорода равна единице, в то время как для никеля она равна шести.

Эта аналогия реакций лишний раз заставляет думать, что не существует никакой принципиальной разницы между связью амина с металлами, с одной стороны, и с водородом, с другой, т. е. является новым аргументом в пользу предложенной Вернером координационной теории аммония. Лишь прочность связи этилендиамина с водородом превышает прочность связи его с никелем (або  $H_2SO_4$  разрушает также и  $[\text{Ni 3En}]SO_4$ ), однако уступает прочности связи этилендиамина с платиной поскольку это относится к типу  $[\text{Pt 2En}]X_2$ , не разрушающему минеральными кислотами.

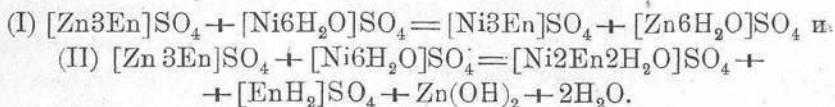
К сожалению, в настоящее время еще не имеется данных относительно упругости пара этилендиамина в соединениях  $[\text{Zn 3En}]SO_4$ ,  $[\text{Ni 3En}]SO_4$ , а также  $[\text{Ni 2En}]SO_4$ . Поэтому, в данный момент не представляется еще возможным судить об изменении свободной энергии при описанных превращениях.

В заключение мне хотелось указать на то обстоятельство, что существование смешанных аммин-акво-катионов определенного состава и доказанного строения, напр.  $[\text{Co 5NH}_3\text{H}_2\text{O}]X_3$  или  $[\text{Co 2En NH}_3\text{H}_2\text{O}]X_3$ <sup>6</sup>), говорит в пользу взгляда, согласно которому ионы в растворах гидратированы.

Если же стать на точку зрения гидратной теории и, следовательно, принять, что в растворах цинковых, никелевых, кадмевых и медных солей имеются не просто соответствующие металлические ионы, но соединения их с водой (акво-катионы), то можно рассматривать описанные реакции вытеснения также как пример неионных реакций обменного разложения, которое можно было бы назвать внутрисферным или координационным.

Допуская вместе с Вернером, что в основе строения купоросов лежит гекса-аквокатион и что седьмая молекула воды связана иным образом нежели остальные, занимающие 6 ко-

ординационных мест, мы могли бы схематически переписать приведенные на стр. 178 ур-ия следующим образом:



При этом принципиально безразлично, имеет ли место полный или только частичный переход амина, т. е. протекает ли реакция по уравнению: I или II — в обоих случаях первично происходит перекрестный обмен молекулами этилендиамина и воды между двумя комплексными катионами.

### Краткое резюме.

В предлагаемой статье описаны реакции непосредственного самопроизвольно текущего перехода этилендиамина от одних центральных атомов к другим, имеющие место в водных растворах аминатов различных металлов. Реакции эти ближе изучены на системе  $[Zn3En]SO_4 + NiSO_4, aq.$ .

- 1) Чугаев и Швеницын, Изв. Плат. Ин-та, вып. 2. 1921.
- 2) Совершенно подобный же случай имел место при нагревании  $[Cu3En][PtCl_4]$ , где 1-я молекула En отщеплялась в интервале 40°—50° и не действовала на  $[PtCl_4]$ , в то время, как остальные 2 молекулы этилендиамина отрываются от меди при гораздо более высокой температуре и мигрируют к платине.
- 3) См. также Н. С. Курнаков, Ж. Р. Х. О. 29, 719. 1897.
- 4) Н. С. Курнаков, Ztschr. anorg. Ch. 22, 466. 1900.
- 5) А. Werner, Ztschr. für anorg. Ch. 21, 233. 1899.
- 6) В этом последнем соединении комплексно-связанная вода является одним из факторов, обуславливающих возможность оптической деятельности.

---

### О тройных солях родия.

О. Е. Звягинцева.

(Дано IV Менделеевскому Съезду 23 сентября 1925 г.).

Проблема строения вещества в настоящее время находится в центре внимания современного естествознания. В учении о строении комплексных солей руководящей нитью для экспериментальных работ служит координа-