

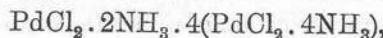
О производных хлористой платотетрамминовой соли.

Н. С. Курнаков и И. А. Андреевский¹.

Еще в 1866 г. Бобинь² получил при испарении растворов $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ в водном аммиаке желтые табличеобразные кристаллы, которым он придал состав



Впоследствии, по предложению одного из нас, В. Я. Бурдаков³ вновь исследовал это вещество и установил его истинную природу как безводной двойной соли хлористого палладозаммина и палладотетраммина



на основании отношений к воде и целого ряда тщательных анализов. Дюфе⁴ и В. Я. Бурдаков произвели гониометрические измерения кристаллов и отнесли их к квадратной системе. На воздухе палладиевое вещество теряет часть аммиака, превращаясь в желтые непрозрачные псевдоморфозы, которые сохраняют форму первоначальных кристаллов.

При исследовании взаимной растворимости хлористых диамминовых и тетрамминовых соединений платины мы встретились с рядом явлений, которые привели нас к получению двух генетически связанных между собою производных этого интересного ряда:

- 1) двойной соли $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$ и
- 2) буровато-желтых кристаллов хлористого платотетраммина.

¹ Деложено Платиновому Институту в заседании 29 марта 1929 года.

² Baubigny. Ann. Pharm. Suppl., 4, 253; Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 276, 1866.

³ В. Я. Бурдаков. Ж. Р. Х. О., 29, 739, 1897; 41, 757, 1909.

⁴ Groth. Chemische Krystallographie, 1-er Theil, 256.

I. Двойная соль хлористого платодиаммина и тетраммина
 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$.

Если оставить водный раствор хлористой соли платотетраммина медленно испаряться при обыкновенной температуре, то наряду с бесцветными или буроватыми призмами хлористого тетрамминового соединения $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = \text{ок. } 1$)¹ постепенно выпадают короткие, буровато-желтые таблички, которые по своему внешнему виду резко отличаются от первого вещества.

Было высказано предположение, что эти кристаллы, по своему строению и способу приготовления напоминающие палладиевую соль Бобинь-Бурдакова, представляют из себя продукт, получившийся благодаря улетучиванию некоторой части аммиака из раствора соли I-го основания Рейзе².

Для ускорения этого процесса, разбавленный водный раствор $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (одна весовая часть соли в 20 частях воды) кипятился в течение двух суток, причем было констатировано выделение аммиака совместно с парами воды. В открытый стакан временами добавлялась испарившаяся вода. После сгущения и охлаждения раствора выпали кристаллы до трех мм в длину и до двух мм в поперечнике. Замечено, что кристаллы, полученные кипячением в стеклянном стакане, были окрашены интенсивнее, чем в платиновом: первые имели буро-желтый, вторые лимонно-желтый цвет.

Из приведенных выше наблюдений стало очевидно, что вновь полученное вещество представляет собой продукт сочетания хлористых солей I-го и II-го основания Рейзе, и тогда были предприняты опыты синтетического получения этого соединения.

Работами нашей лаборатории было показано значительное увеличение растворимости хлористой соли II-го основания

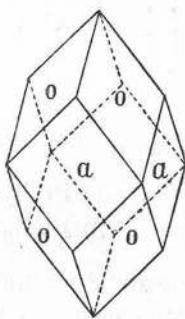
¹ По наблюдениям В. Я. Бурдакова (Ж. Р. Х. О, 2, 780, 1910) и нашим (Н. С. Куриakov и И. А. Андреевский. Сообщения о Научно-технических Работах в Республике, вып. 2, 97, 1920; Изв. Института Физ.-Хим. Анализа, 2, 488, 1924), содержание воды в прозрачных однородных кристаллах хлористых солей палладо- и платотетраммина является переменным, в зависимости от влажности воздуха. Для платиновой соли $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ величина n при 25° изменяется в пределах 0,7—1,0.

² Аналогичные желтые кристаллы получены нами также при испарении соответствующей этиламминовой соли $\text{PtCl}_2 \cdot 4(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$.

Рейзе в присутствии тетрамминового соединения $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Так, например, растворимость хлористой соли II-го основания Рейзе в кипящей воде равняется 0,77—0,8%; в крепком (20,7%) кипящем растворе $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эта растворимость возрастает до 8%. Уже этот факт свидетельствует об образовании двойного соединения в растворе. Для приготовления двойной платиновой соли поступают следующим образом. В 50 кб. см воды растворяют 13 г платотетрамминового хлорида; при нагревании этого раствора вносят постепенно 4 г хлористой соли II-го основания и кипятят до полного растворения. Профильтрованный через горячий фильтр раствор охлаждается медленно на водяной бане, причем получают 7,5 г двойного соединения в виде коротких табличек буровато-желтого цвета. Из маточного раствора, выпариванием до одной трети, удается получить еще до 4 г этого вещества. Дальнейшее сгущение приводит к кристаллизации смеси двойной соли с бурыми призмами платинотетрамминового хлорида. Из крепкого раствора последнего вещества двойное соединение может быть перекристаллизовано без изменения. При попытках кристаллизации из чистой воды оно распадалось с выделением $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ в виде желтого порошкообразного осадка.

Кристаллы двойной платиновой соли вполне постоянны на воздухе; в отличие от соответствующего палладиевого соединения, они сохраняют свою прозрачность и не обнаруживают явлений выветривания. Эти отношения несомненно находятся в связи с большою прочностью хлористого платотетраммина, сочетанием которого с $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ образуется это новое соединение.

По измерениям А. М. Болдыревой (см. след. статью, стр. 172), двойная платиновая соль кристаллизуется в квадратной системе с отношением осей $c:a = 1,1107$. На кристаллах обнаружены комбинации граней (111), (011), (100) и (001). Одна из простейших и наиболее распространенных комбинаций пирамиды (111) и призмы (100) представлена на фиг. 1. Полярное расстояние главной пирамиды (111) = $57^\circ 31'$ (среднее). Кристаллы оптически одноосны, отрицательные; для белого света показатели

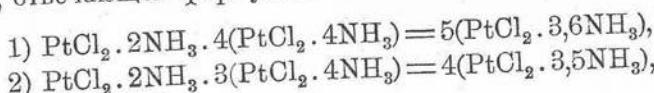


Фиг. 1.

преломления $N_p = 1,658$ и $N_m = 1,666$. Из этих данных следует, что двойная платиновая соль вполне изоморфна с соответствующим палладиевым соединением, для которого были наблюдены следующие величины:

Двойная палладиевая соль	А. М. Болдырева	В. Я. Бурдаков
Отношение осей $c:a$	1,1358	1,1258
Полярное расстояние пирамиды (111)	58°05'	—

Необычный состав и малая разница в процентном содержании, отвечающем формула:



заставили произвести значительное число анализов. При определениях хлора и платины навеска вещества разлагалась нагреванием в платиновом тигле в смеси с содой и небольшим количеством селитры; после выщелачивания массы горячей водой и отфильтровывания платины, раствор служил для весового осаждения хлора азотно-серебряной солью. После ряда попыток для определения азота и водорода, был применен способ сожигания в трубке с хромовокислым свинцом, давший удовлетворительные результаты; при этом вещество помещалось в платиновую лодочку и не смешивалось с окислителем. Результаты аналитических данных помещены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1.

Найдено в %.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Среднее
Pt	59,95	59,34	60,03	59,96	59,20	59,72	59,70	59,75	—	59,70
Cl	21,48	21,61	21,63	—	—	—	—	—	—	21,57
N	—	—	—	—	15,50	15,50	15,40	15,21	—	15,40
H	—	—	—	8,24	—	—	—	—	8,37	8,30

Вычислено по формулам	Pt	Cl	N	H
1) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$	59,64%	21,66%	15,40%	3,29%
2) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$	59,95	21,78	14,97	3,19

Определение хлора и особенно азота (на 0,03% Cl меньше против первой формулы и на 0,43% N больше, чем во второй) ближе подходят к первой формуле $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$, выведенной В. Я. Бурдаковым также и для соответствующего палладиевого соединения. Изменение в окраске кристаллов двойной соли от светло-желтой до буровато-желтой дает основание принять возможность колебания состава твердой фазы, вследствие образования твердых растворов от совместной кристаллизации с $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_2)$ более богатого платиновой вещества $\text{PtCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n < 3,6$. Возможность существования твердых растворов становится тем более вероятной, что и сама двойная соль $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$, как будет показано далее, способна к совместной кристаллизации с хлоридом первого основания $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

II. Твердые растворы хлористого платотетраммина.

В сороковых годах прошлого столетия Пейроне¹ показал, что кристаллы хлористой соли платотетраммина $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = \text{ок. } 1$), которые были приготовлены растворением хлористого платодиаммина $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ в избытке водного аммиака, являются бесцветными, между тем как соединение одинакового состава, полученное действием аммиака на хлороплатинит калия, выделяется окрашенным в желтый и желтовато-бурый цвет. Эти различия в окраске были подтверждены впоследствии Кефедом² и послужили поводом к принятию двух изомерных форм для $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

Нашиими многочисленными наблюдениями установлено было, что после продолжительной кристаллизации из водного раствора чистого и бесцветного хлорида платотетраммина получаются

¹ Peugyone. Liebig's Ann., 51, 1, 1845.

² Koefoed. Danske Vidensk. Selsk. Skrift, (6)4, 400, 1886—1888; Gmelin-Kraut. Handb. d. anorg. Chemie, 7-te Auflage, V₃, 440.

кристаллы, окрашенные в буро-желтый или красновато-бурый цвета. Несомненно, такое отношение связано с частичной потерей аммиака при испарении. Если вести кристаллизацию в атмосфере аммиака, то окрашивания раствора и кристаллов не наблюдается. Был проделан опыт медленного выращивания крупных образцов хлористой соли в течение 18 месяцев из слабоаммиачного раствора, помещенного под стеклянным колоколом с отверстием, которое закрывалось рыхлой пробкой из

ваты. Рядом с кристаллизационной чашкой помещался стакан, в который по мере испарения подливали крепкий раствор аммиака; таким приемом поддерживалось содержание аммиака в атмосфере под колоколом.

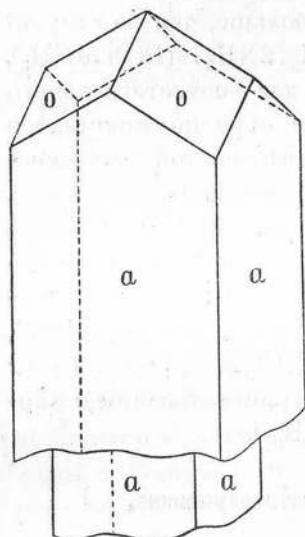
За это время были выращены призматические кристаллы хлорида $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вполне бесцветные, с нормальным содержанием воды ($n = \text{ок. } 1$), длиной до 3,2 см. Несмотря на такие размеры, окончания призм были неразвиты. Характерно, что бесцветные кристаллы названной соли, даже при продолжительной кристаллизации, не дают хорошо образованных концевых граней, но как только начинает появляться желтая окраска,

концы кристаллов принимают более определенный вид и у красно-бурых экземпляров конечные плоскости пирамиды прекрасно развиты.

Измерения А. М. Болдыревой показали, что полученные нами желтые и бурые кристаллы относятся так же, как и бесцветный хлористый платотетраммин исследованный раньше Селла¹, к квадратной системе (см. след. статью, стр. 176). В них наблюдаются комбинации призмы a (100) и пирамиды o (111),

¹ Q. Sella. Mem. della R. Acad. di Torino, (2) 17; Jahresbericht ueber die Fortschritte d. Chemie, 261, 1857.—P. Groth. Chem. Krystallographie, 1 Theil, 258.

Измерения Селла были произведены над препаратами, приготовленными Пейроне.



Фиг. 2.

изображенные на фиг. 2. Были наблюдены и вычислены следующие величины:

Полярное расстояние S (111)	Отношение осей $c:a$	
88°41' (среднее)	0,5662	А. М. Болдырева
88 81 "	0,5623	К. Селла

Кристаллы одноосные, с отрицательным двойным лучепреломлением. Показатели преломления N_p и N_m в синем цвете являются одинаковыми, независимо от окраски кристаллов, имевшей различные степени перехода от водянопрозрачного до желтого и красновато-желтого цветов.

$$N_p = 1,607 (\pm 0,003),$$
$$N_m = 1,672 (\pm 0,002),$$

откуда $N_m - N_p = 0,005$.

Если придать граням пирамиды (111) символ (112), то для отношения осей $c:a$ вычисляется:

$$c:a = 0,5662 \times 2 = 1,1324,$$
$$c:a = 0,5623 \times 2 = 1,1246.$$

Эти величины мало отличаются от отношений $c:a$, которые свойственны изученным выше изоморфным двойным солям:

	Отношение осей $c:a$	
$PdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4(PdCl_2 \cdot 4NH_3)$	1 : 1,1858	А. М. Болдырева
$PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4(PtCl_2 \cdot 4NH_3)$	1 : 1,1107	"
$PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot nH_2O$	1 : 1,1824	"

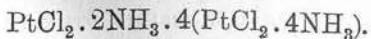
Отсюда следует близкое кристаллографическое и химическое родство бесцветных кристаллов хлористого платотетраммина с названной двойной платиновой солью, что указывает на возможность совместной кристаллизации этих веществ.

Такой вывод вполне оправдывается на опыте. На крупных окрашенных образцах уже простым глазом заметно их слоистое строение. Первоначально кристалл растет в виде бесцветной призмы; по мере окрашивания раствора он начинает обрастиать все более и более красновато-желтыми слоями. При рассматривании такого образца под микроскопом заметно различное отношение к поляризованному свету бесцветных и окрашенных частей. В то время как бесцветные слои, подобно чистой хлористой соли, сильно действуют на поляризованный свет,—окрашенные части в темном поле микроскопа сохраняют равномерную желтую окраску.

Если подвергнуть такой кристалл обезвоживанию над фосфорным ангидридом, то он теряет воды меньше, чем это соответствует бесцветным образцам. Вместо 5,1%, потеря воды равняется 4,3—1,99%, в зависимости от степени окраски. Были сделаны попытки разделить сложный кристалл на отдельные части по интенсивности окрашенного вещества и определить отдельно соответственное количество воды. Более всего получено образцов с содержанием воды от 4,0 до 4,3% H_2O ; в некоторых слоях обнаружено 2,35—2,57%, а в одной порции, отвечающей хорошо образованной пирамidalной концевой части бурого цвета, найдено 1,99% H_2O .

Обезвоженный сложный кристалл еще яснее показал свое слоистое строение; при потере воды он мутнеет и не восстанавливает своей прозрачности при последующем оводнении. При рассматривании такого образца под микроскопом в проходящем свете видна неравномерная структура: на непрозрачном белом фоне обезвоженной хлористой тетраминовой соли заметны прожилки желтого прозрачного вещества.

Аналитические определения других составных частей для подобных сложных кристаллов приводят, как и следовало ожидать, к колеблющимся результатам. Для платины найдены содержания между 56—58%; для азота получены величины 15,4—15,9%. Эти данные находятся между пределами, которые принадлежат, с одной стороны, чистому хлористому платотетрамину $PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot nH_2O$ ($n =$ ок. 1) и, с другой стороны,—описанной выше безводной двойной соли



Первое вещество содержит 55,77% Pt, 15,80% N и 5,07% H₂O; для второй соли вычисляется 59,64% Pt и 15,40% N.

Из полученных данных следует заключить, что желтые и красновато-бурые кристаллы, получающиеся при кристаллизации хлористого платотетраммина, нужно рассматривать по способу их образования, а также по их химическим и кристаллическим отношениям, как твердые растворы (смешанные кристаллы) желтой двойной соли PtCl₂.2NH₃.4(PtCl₂.4NH₃) в хлористом платотетраммине PtCl₂.4NH₃.nH₂O.

Близость химического состава и кристаллографических форм обоих веществ обусловливают возможность их совместной кристаллизации.

Характерное свойство хлористого платотетраммина давать твердые растворы с водой проявляется также и на его способности растворять в кристаллическом состоянии переменные количества двойной соли PtCl₂.2NH₃.4(PtCl₂.4NH₃).

Ленинград. Химический институт
Академии Наук СССР.

(Поступило в редакцию 11 апреля 1929 г.)