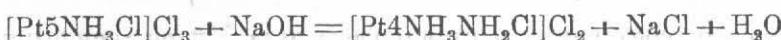


А. А. ГРИНБЕРГ и Г. П. ФАЕРМАН

АММИАКАТЫ И АМИДЫ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ КАК КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В 1922 г. Л. А. Чугаев¹ показал, что при осторожном действии щелочей на соединения им же открытого хлор- (также бром-) пентаминового ряда возникают чрезвычайно интересные продукты, водные растворы которых обладают свойствами оснований. Так, при действии на холода NaOH или NH_3 на раствор $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ или $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Br}]\text{Br}_3$ соответственно получаются $[\text{Pt}4\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ или $[\text{Pt}4\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

Процесс течет по уравнению:



или соответственно



Действие щелочи на пентамины приводит, таким образом, к отщеплению элементов кислоты, причем водород отщепляется от одной из молекул NH_3 , координированных во внутренней сфере, между тем как кислый остаток берется из внешней сферы. Валентность результирующего комплексного катиона, содержащего амидогруппу NH_2 , понижается на единицу сравнительно с валентностью исходного катиона. Получающиеся таким путем амидотела обычно представляют собой мелкокристаллические, окрашенные в различные оттенки желтого цвета, порошки.

Концентрированные водные растворы этих соединений представляются окрашенными в желтый цвет, разбавленные растворы — почти бесцветны (см. ниже данные относительно их спектров поглощения). Растворы показывают определенно щелочную реакцию на фенолфталеин и могут

¹ C. R., 160, 1916, 840; 161, 1916, 699; Zeitsch f. Anorg. u. allg. Chem., 137, 1924, 1.

титроваться сильными кислотами, однако в качестве индикатора при титровании следует брать не фенолфталеин, а метилоранж. С фенолфталеином получается расплывчатый конец реакции, что и привело Л. А. Чугаева к заключению, что упомянутые амидотетраминовые основания по силе несколько уступают гидрату окиси кальция или барита.

Причину наличия основных свойств у соединений указанного типа Л. А. Чугаев выразил уравнением:



А. А. Гринберг¹ изучал спектры поглощения ультрафиолетовых лучей комплексными аммиакатами четырехвалентной платины ред. se и в присутствии щелочи.

При этом выяснилось, что водный раствор платихлорпентаминхлорида $[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ дает при действии щелочи резкое и обратимое изменение характера и величины поглощения (фиг. 1). Дальнейшее исследование показало, что спектры поглощения



совершенно идентичны. С другой стороны, $[\text{Pt4NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}$ дает спектр $[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$. Это свойство упомянутых соединений резко и обратимо менять окраску под влиянием прибавления H^+ и OH^- ионов позволило рассматривать их как модели неорганических индикаторов.

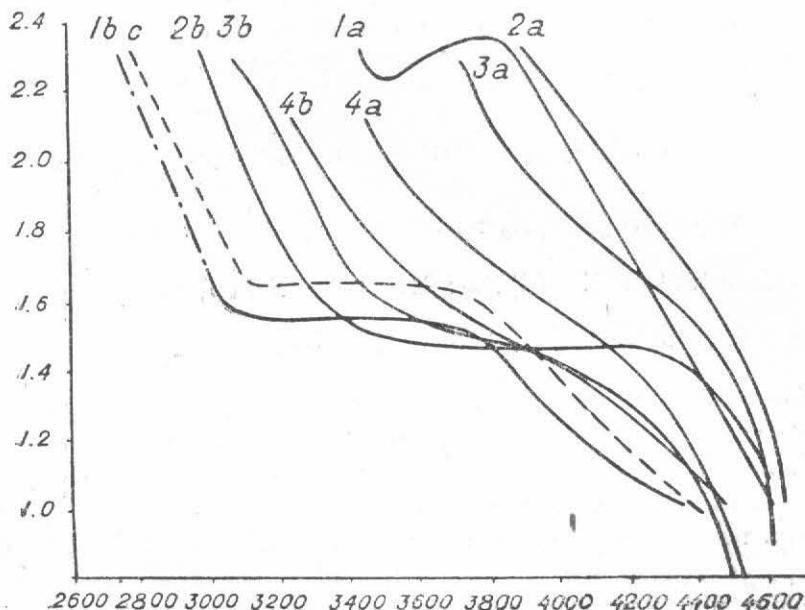
Подобное изменение спектра поглощения оказалось характерным не только для соединений пентаминового ряда. Хлорид основания Дрекселя-Гердеса $[\text{Pt6NH}_3]\text{Cl}_4$ дал совершенно подобную же картину, что и привело одного из нас к заключению, что добавление щелочи к раствору $[\text{Pt6NH}_3]\text{Cl}_4$ влечет за собой превращение по уравнению:



При этом на кривой поглощения гексамина характерный для амидореакции (реакции превращения координативно связанного NH_3 в средством связанную группу NH_2) горизонтальный участок выражен отнюдь не слабее, а, напротив, даже несколько сильнее, нежели на кривой поглощения пентамина. Наоборот, спектральный эффект от прибавления NaOH к соединению гидроксопентаминового ряда $[\text{Pt5NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3$ был много слабее, чем в обоих только что упомянутых случаях, а в случае дигидроксотетраминового ряда $[\text{Pt4NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ был едва заметен. Сопоставление этих фактов привело к выводу, что способность к амидореакции зависит от природы заместителей, находящихся во внутренней сфере комплекса (фиг. 1).

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem., 138, 1924, 333.

Произведенные за последние годы обширные исследования И. И. Черняева¹ показали с полной очевидностью, что способность давать амидо-соединения является вообще характерной для четырехвалентной платины. Им был получен ряд амидо-соединений, производящихся от смешанных



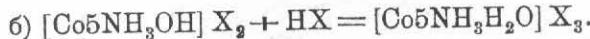
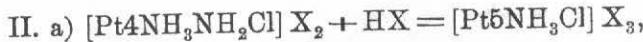
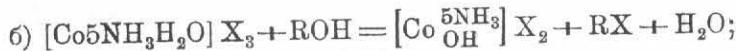
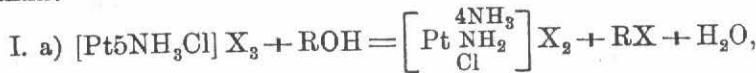
Фиг. 1. 1a $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$
 1.b " + 1NaOH
 2a $[Pt_6NH_3]Cl$
 2b " + 1NaOH
 3a $[Pt_5NH_3OH]Cl_3$
 3b " + 1NaOH
 4a $[Pt_4NH_3(OH)_2]Cl_2$
 4b " + 1NaOH
 С $[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$

катионов тетраминового и триаминового типа. Соединения эти по внешнему виду, растворимости и способности давать щелочную реакцию стоят очень близко к вышеупомянутым основным представителям этого класса соединений, описанным Л. А. Чугаевым. Чрезвычайно любопытным оказалось то обстоятельство, что отщепление водорода может происходить не только в случае координативно связанного NH_3 , но и органических

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 5, 6 и 7.

аминов, причем в этом последнем случае вместо амидогруппы NH_2 оказывается связанной имидогруппа $\text{R}—\text{NH}^+$ ¹

Одним из нас в цитированной выше работе (1924 г.) были уже сделаны указания на глубокую принципиальную важность явления амидореакции. Было обращено внимание на полную аналогию, существующую между превращениями, под действием щелочей и кислот, аммиачных соединений платины, с одной стороны, и акво- и гидроксосоединений кобальта и хрома — с другой. Аналогия эта ярко выражена в следующих уравнениях:



Единственная разница заключается только в том, что в одном случае происходит нарушение молекулярной целостности аммиака, в другом — воды.

Работа И. И. Черняева, осуществившего в подобных же условиях отщепление атома водорода также от метиламина, этиламина и гидроксиметиламина, а также то обстоятельство, что Л. А. Чугаеву уже в 1906 г.² удалось провести подобное же превращение с молекулой координативно-связанного диметилглиоксимиа, побудило А. А. Гринберга³ рассматривать все эти явления как частные случаи превращения типа



В этом схематическом уравнении Me обозначает центральный атом металла, RH — молекулу типа $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{NH}_2$ и т. п., R — остаток типа NH_2, OH или CH_3NH_2 , \cdots — координативная связь (побочное средство), $=$ — единица главной валентности.

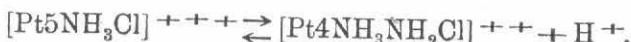
Чрезвычайно интересным и существенным представляется вопрос о детальном механизме амидореакции, т. е. о том, следует ли себе пред-

¹ И. И. Черняев обнаружил также, что происходящее под действием щелочи на оптически деятельные аммиакаты четырехвалентной платины образование амидов сопровождается переменой знака вращения. То же явление наблюдается при растворении оптически деятельных амидов в кислотах. Процесс этот, повидимому, находится в связи с вышеописанным явлением изменения поглощения и является частным случаем эффекта Коттона.

² Л. А. Чугаев. Исслед. в области компл. соед., М., 1906, 96.

³ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 5, 1927, 360.

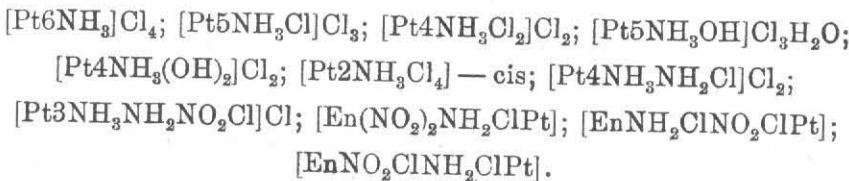
ставлять это явление как отщепление воды от промежуточно образующейся молекулы основной соли, например $[Pt5NH_3Cl]^{Cl_2^-}OH^-$, или же как чисто ионную реакцию смещения равновесия типа



Произведенные в свое время попытки решить этот вопрос посредством измерения pH растворов $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ электрометрическим способом потерпели неудачу по причине восстановляемости соединений четырехвалентной платины водородом, в результате чего оказывается невозможным добиться установки потенциала.

Этот вопрос, однако, удалось вполне однозначно разрешить в настоящей работе, произведенной с целью дать определенную количественную физико-химическую характеристику комплексных амиакатов и амидов четырехвалентной платины, как кислот и оснований.

В частности, нами были изучены свойства водных растворов следующих соединений:



Кроме того, в связи с возникшими во время выполнения работы вопросами, были измерены также pH водных растворов $[Rh6NH_3]Cl_3$, а также двухвалентного платотетрамина $[Pt4NH_3]Cl_2H_2O$.

Принимая во внимание, 1) что превращения акво- и гидроксосоединений кобальта и хрома были положены в основу созданной Вернером и Шнейффером комплексной теории кислот и оснований, причем за последние годы эта теория работами Косселя и Бренстеда была приведена в связь с современными физическими представлениями, 2) что амидо-реакция по сущности своей глубоко аналогична гидроксопреакции Вернера и Шнейффера и вместе с ней представляет частный случай превращения типа $Me\cdots RH \rightarrow Me-R + H^+$, сопровождающегося отщеплением свободных H^+ ионов, и 3) чрезвычайную скучность имеющегося по данному вопросу количественного экспериментального материала, мы полагаем, что полученные нами результаты представляют интерес не только со стороны более глубокого понимания природы комплексных амиакатов, но и с точки зрения экспериментального обоснования базирующихся на теории Вернера представлений о природе кислот и оснований.

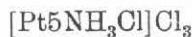
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Как уже было указано, были изучены двенадцать аммиачных соединений платины и одно соединение родия $[Rh6NH_3]Cl_3$.

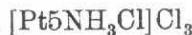
При этом для исследования были, с одной стороны, использованы имевшиеся в распоряжении одного из нас препараты, подвергавшиеся специальной очистке для изучения спектров поглощения, а с другой стороны — ряд препаратов, как-то $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$; $[Pt5NH_3OH]Cl_3, H_2O$; $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$, был заново приготовлен. Во всех случаях, кроме



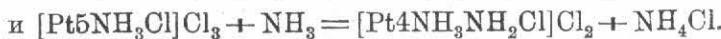
результаты измерения препаратов старого и нового изготовления оказались вполне тождественными. Что касается хлорпентамин-хлорида



(соль Чугаева), то старый препарат оказался разложившимся и в значительной мере утратившим способность растворяться в воде. Это вполне согласуется с данными Л. А. Чугаева, указывавшего на способность



при хранении распадаться по уравнениям:



Свежие препараты $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ и $[Pt5NH_3OH]Cl_3, H_2O$ готовились по Чугаеву, исходя из аналитически чистого амидохлортетрамина $[Pt4NH_3NH_2Cl]Cl_2$, путем взаимодействия с аналитически чистыми препаратами HCl и NaOH.

Как хлор, так и гидроксопентамин выделялись из раствора в аналитически чистом состоянии добавлением концентрированной HCl. Состав исходного амидохлортетрамина был проверен определением платины:

0.0727 г вещества дали 0.0867 г Pt

Вычислено для $[Pt4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ Найдено

50.60% Pt 50.48%

Полученные указанным способом препараты пентаминовых солей промывались на воронке сначала водным спиртом, затем 96-процентным спиртом (многократно после исчезновения реакции на Cl^- с $AgNO_3$) и, наконец, чистым эфиром.

Мы считаем необходимым тут же указать, что, ввиду чрезвычайно крупной роли, которую могли бы сыграть уже необнаруживаемые анали-

зом следы кислотных или щелочных загрязнений, принимались все меры к их удалению. Так, все изучавшиеся препараты, осажденные из раствора добавлением HCl, долго и тщательно промывались спиртом и эфиром, причем в ряде случаев производились контрольные измерения с целью убедиться в постоянстве получаемого pH. Точно так же препараты



осаждавшиеся при перечистке аммиаком, тщательно промывались водой и спиртом до исчезновения реакции на NH₃ с реагентом Несслера, а также многократно сверх того. Препараты [Pt3NH₃NH₂NO₂Cl]Cl, [En(NO₂)₂NH₂ClPt], [EnNH₂ClNO₂ClPt] и [EnNO₂ClNH₂ClPt] были любезно предоставлены в наше распоряжение И. И. Черняевым, ручавшимся за их полнейшую чистоту. Считаем своим долгом выразить ему за это живейшую благодарность, равно как и В. В. Лебединскому, давшему нам образец гексамина родия [Rh6NH₃]Cl₃, а также С. Е. Красикову за предоставление для сравнения препарата [Pt4NH₃Cl₂]Cl₂. Препарат изготовления С. Е. Красикова дал совершенно тот же pH, что и специально изготовленный одним из нас. Препарат [Rh6NH₃]Cl₃ был подвергнут тщательной промывке спиртом до постоянного pH.

Переходя к методике самих измерений, мы должны прежде всего сказать несколько слов об употреблявшейся нами воде и о способах ее очистки, хранения и стандартизации.

Воду для измерений мы получали путем многократной дистилляции воды, предварительно перегнанной с KMnO₄ и BaO.

Перегнанная вода сохранялась в кварцевой колбе, соединенной с колонкой с натронной известью, во избежание проникания угольной кислоты.

Колба была снабжена сифоном для того, чтобы можно было брать воду, не открывая сосуда. Для опытов употреблялась исключительно такая вода, которая давала с бромтимолблау окраску, соответствующую окраске буферов в интервале 6.8—7.0. Мы в данной работе не предполагаем входить в обсуждение чрезвычайно важного принципиального вопроса, в какой мере можно мерить pH воды индикаторами.¹ Мы хотим лишь подчеркнуть, что таким путем мы обеспечивали единство условий измерения, ибо вода во всех случаях бралась практически одинаковая.

Что касается метода измерения, то мы избрали колориметрический метод, ибо водные растворы объектов исследования (комплексов четырехвалентной платины), как уже было упомянуто выше на примере



¹ Кольтгоф. Применение цветных индикаторов. Химтехиздат, Л., 1929; также Clark. Determination of Hydrogen-Ion Concentration.

реагируют с водородом, что исключает пользование водородным электродом. Оказалось, что колориметрический метод при соблюдении ряда условий дает весьма отчетливые, вполне воспроизводимые результаты. Во всех наших измерениях (с различными индикаторами) ошибка отсчета не превышала 0.1 pH. В большинстве измерений (при использовании такими индикаторами, как бромкрезолпурпур, метилпрот и, особенно, фенолфталеин) ошибка отсчета была меньше указанной величины. Измерения производились, как обычно, путем добавления равных количеств индикатора к одинаковым объемам испытуемого раствора и буферов и сравнения получающихся окрасок. Растворы индикаторов были изготовлены согласно указаниям Кольтгофа,¹ причем были взяты препараты Мерка.

В качестве буферов мы пользовались до pH = 10.0 серией Clark'a и Lubs'a. Что же касается сильно щелочной области (около 10 и выше), то были приготовлены буфера смешением Na₂CO₃ и HCl.

pH буферов проверялся электрометрически, причем вносились соответствующие поправки.

Нами было обращено особое внимание на то, чтобы все употреблявшиеся для измерений пробирки были одинакового диаметра.

При измерении щелочных растворов, пробирки закрывались пробками, во избежание попадания углекислоты воздуха.

Мы должны особо остановиться на методике измерения зависимости pH от температуры. Самая техника измерения была весьма проста: пробирки с исследуемым раствором доводились до определенной температуры погружением на несколько мгновений в стакан с горячей водой. Температура отсчитывалась по термометру, погруженному в пробирку. Самое нагревание занимало очень мало времени, причем термометр играл роль мешалки. В пробирку с нагретым до определенной температуры раствором добавлялось соответствующее число капель того или иного индикатора, после чего производилось сравнение окраски нагретого раствора с окраской буферных растворов при комнатной температуре. При некотором навыке операция сравнения занимает очень мало времени, так что в области температур до 50°, с которыми нам преимущественно приходилось иметь дело, за время измерения температура раствора снижалась всего на 1—2°. Это, стало быть, и есть точность отсчета температуры. Необходимо особо оговорить, что мы, как правило, никогда не грели раствора, к которому уже ранее был прибавлен индикатор. Опыт велся всегда таким образом, чтобы нагретый раствор возможно менее продолжительное время находился в соприкосновении с индикатором, во избежание какого-либо химического взаимодействия.

¹ Кольтгоф, там же, 179.

Опыт показал, что если повторно нагревать и охлаждать раствор с индикатором, или если нагревать его до кипения, то индикатор постепенно разрушается, очевидно за счет взаимодействия с комплексом. Это явление более или менее легко идет почти со всеми употреблявшимися индикаторами. В особенности легко такая реакция идет в случае тимолфталеина, применявшегося нами для измерения pH растворов сильнощелочных комплексов ($pH > 9.6$).

Контрольные опыты показали, однако, что в большинстве случаев реакция растворенного комплекса с индикатором если и имеет место, то во всяком случае, протекает в области интересовавших нас температур настолько медленно, что возможно, охлаждая раствор, получить pH , соответствующий pH исходного раствора, не подвергавшегося еще нагреванию. Все измерения, результаты которых приведены в настоящей работе, удовлетворяли условию обратимости pH нагретого раствора по охлаждению, т. е. мы считали безусловными только такие измерения, при которых оказывалось возможным, охладив раствор по окончании опыта до определенной температуры, например, до 22° , вновь получить pH , отвечающий данной температуре у раствора, не подвергавшегося нагреванию.

Относительно вопроса о влиянии выщелачивания стекла см. стр. 142.

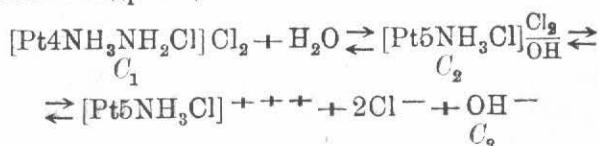
РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

A. Основания

I. Платиамидохлортетраминхлорид $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$

Измерения производились с применением индикаторов фенолфталеина, тимолблау и крезолрота. Сравнительно трудная растворимость амида не дает возможности пользоваться сколько-нибудь концентрированными растворами. Мы работали с растворами концентрации $\frac{M}{500}$ и ниже, причем разведения эти представляют ту выгоду, что в них можно без большой ошибки принимать полную диссоциацию гидратированной части комплекса. pH применявшейся воды $= 7.0 \pm 0.1$ (по бромтимолблау).

Сила основания характеризовалась нами с помощью выражения $K = \frac{[OH^-]}{C}$, выводимого следующим образом. Основанием для расчета служило уравнение гидратации:



Считая концентрацию воды постоянной, мы имеем для константы равновесия выражение:

$$K = \frac{C_2}{C_1}.$$

Принимая же во внимание величину разведения, мы, без сколько-нибудь значительной ошибки (см. также нижеприведенные результаты измерения электропроводности), можем допустить полноту диссоциации $[Pt5NH_3Cl]^{Cl_2}_{OH^-}$, а следовательно положить $C_2 = [OH^-]$. Тогда получаем:

$$K = \frac{[OH^-]}{C_1}.$$

Что касается C_1 , то, мы можем принять его равным весовой концентрации C . Таким образом, окончательно имеем:

$$K = \frac{[OH^-]}{C}$$

В нижеприведенных таблицах сопоставлены результаты измерений pH водных растворов амида в зависимости от концентрации.

Во второй графе табл. 1 и 2 приведены измеренные величины pH , в третьей — величины pOH , вычисленные из уравнения $pKW = pH + pOH$, в четвертой графе — вычисленные по уравнению $K = \frac{[OH^-]}{C}$ — величины констант равновесия ангидридной и гидратной формы растворенного вещества и, наконец, в пятой графе указано, какой процент растворенных молекул амида находится в виде гидрата.

Таблица 1
 $t^\circ = 23^\circ C$; индикатор — фенолфталеин

1	2	3	4	5
$M/500$	9.1	14.02—9.1—4.92	0.58 10^{-2}	0.58
$M/1000$	8.7	14.02—8.7—5.32	0.46 10^{-2}	0.46
$M/2000$	8.5	14.02—8.5—5.52	0.58 10^{-2}	0.58
$M/4000$	8.2	14.02—8.2—5.82	0.58 10^{-2}	0.58

Таблица 2

 $t^{\circ} = 15^{\circ}\text{C}$; индикатор — фенолфталеин¹

Концентр.	Видим. pH	Исправл. pH	$p\text{OH} = p\text{KW} - pH$	$K = \frac{[\text{OH}]}{C}$	% гидратир. молекул
M/500	9.3	9.43	14.33—9.43=4.90	$0.65 \cdot 10^{-2}$	0.70
M/1000	8.9	9.03	14.33—9.03=5.30	$0.50 \cdot 10^{-2}$	0.54
M/2000	8.6	8.73	14.33—8.73=5.60	$0.50 \cdot 10^{-2}$	0.54
M/4000	8.3	8.43	14.33—8.43=5.90	$0.50 \cdot 10^{-2}$	0.54

Приведенные в таблицах данные с полной наглядностью говорят о природе амида как основания. Л. А. Чугаев был вполне прав, когда высказывал мнение, что это основание по силе уступает гидратам окисей кальция и бария. Полученные результаты показывают, что оно несколько уступает также аммиаку.

Константа равновесия ангидридной и гидратной формы оказывается практически независимой от разбавления, что вполне естественно, если принять во внимание размеры применявшихся разведений.

Приводим тут же результаты измерения молекулярной электропроводности растворов $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]_{\text{Cl}_2}$, произведенные обычным способом (метод Кольрауша) при 25° .

$$\mu_{500}=262.6 \text{ mho}$$

$$\mu_{1000}=273.0 \text{ "}$$

$$\mu_{2000}=275.7 \text{ "}$$

$$\mu_{4000}=295.0 \text{ "}$$

Как можно видеть, полученные данные по величине совершенно типичны для электролитов, распадающихся на три иона. Это обстоятельство может служить лишним подтверждением малой степени гидратации растворенного амида, благодаря чему находящиеся в растворе гидроксильные ионы заметно не сказываются на величине электропроводности.

Далее, мы пытались выяснить зависимость константы равновесия (амид \rightleftharpoons гидратированный амид) от температуры, причем были наблюдены следующие своеобразные явления. Прежде всего необходимо указать на то, что если взять раствор амида любой из исследованных концентраций, добавить к нему 1—2 капли фенолфталеина и затем подогреть, то при-

¹ Приведенные в табл. 2 величины pH исправлены введением температурной поправки (см. стр. 181—182), принимая за исходную температуру, $t^{\circ} = 28^{\circ}$.

в этом наблюдается резкое уменьшение окраски раствора. Например, раствор $[Pt4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ концентрации $C = \frac{M}{500}$ имеет при $t^\circ = 22^\circ$ $pH = 9.1$. Достаточно на несколько мгновений погрузить раствор в нагретую водяную баню, чтобы произошло полное обесцвечивание раствора. Если затем охладить раствор, окраска появляется вновь, причем если нагревание длилось не слишком долго и до не слишком высокой температуры, то эффект оказывается обратимым не только качественно, но и количественно, т. е. pH охлажденного раствора оказывается равным pH , которое имел исходный раствор до нагревания. Кипчение или длительное нагревание раствора с индикатором влечет за собой уничтожение количественной обратимости эффекта.

Эффект температурного обесцвечивания выражен весьма резко, притом он оказывается независимым от природы индикатора: фенолфталеин, тимолблау, крезолрот и некоторые другие индикаторы дали совершенно однотипную картину резкого спадания щелочной окраски под влиянием невзначительного повышения температуры. Как и в случае фенолфталеина, при соблюдении тех же мер предосторожности (непрерывное нагревание, притом без индикатора; прибавлять индикатор следует к уже нагретому раствору, см. стр. 122) эффект оказывается вполне обратимым количественно.

Приводим данные количественных измерений (табл. 3).

Таблица 3
Раствор $[Pt4NH_3NH_2Cl]Cl_2$; $C = \frac{M}{500}$

t°	pH (с фенолфталеином)	pH (с тимолблау)
3	9.4	—
4	—	9.4
15	9.3	—
16	—	9.3
24	9.1	9.1
35	8.75	8.8
45	8.55 *	8.7
50	—	8.4
55	—	8.3

* Эта цифра и была использована для расчета.

Из приведенных данных можно видеть, что, например, повышение температуры на 21° (интервал $24-25^\circ$) влечет за собой видимое снижение pH на 0.55 единиц, при повышении t° на 10° ; получается снижение на 0.2 pH , т. е. на величину, значительно выходящую за пределы ошибки измерения. Эти цифры интересно сопоставить с данными относительно изменения с температурой pH растворов обычных оснований, а именно NaOH и NH_4OH . Были приготовлены растворы NaOH и NH_4OH , обладающие примерно таким же pH , что и исследуемые растворы амида, т. е. дающие с индикаторами (напр. фенолфталеином) окраску, эквивалентную окраске буферов в области pH около 9.

Методика измерения такая же, как и при остальных измерениях (см. стр. 120).

1) С NaOH были получены данные, помещенные в табл. 4-а.

Таблица 4-а

А) Индикатор — тимолблау		Б) Индикатор — фенолфталеин		В) Индикатор — фенолфталеин	
t°	pH	t°	pH	t°	pH
21	9.5	25	9.1	21	9.9
52	9.25	40	9.0	70	9.5
60	9.15	52	8.9		
70	9.1	60	8.9		
		70	8.8		

Эффект обратим, т. е. при охлаждении получается исходный pH .

2) С NH_4OH были получены подобные же результаты (табл. 4-б).

Таблица 4-б

Индикатор — фенолфталеин	
t°	pH
21	8.9
40	8.8
60	8.6

Эффект, как и в предыдущем случае, оказывается обратимым.

Приведенные результаты представлены графически на фиг. 2, из которой видно, 1) что можно принять линейную зависимость видимого pH от температуры, и 2) что при различных pH прямые расположены параллельно.

Как легко можно видеть, эффект ослабления щелочной окраски с температурой оказывается в случае NaOH и NH_4OH много слабее, нежели в случае амида, причем NaOH и NH_4OH ведут себя в этом отношении совершенно аналогично. Чем же может быть обусловлена наблюдаемая разница?

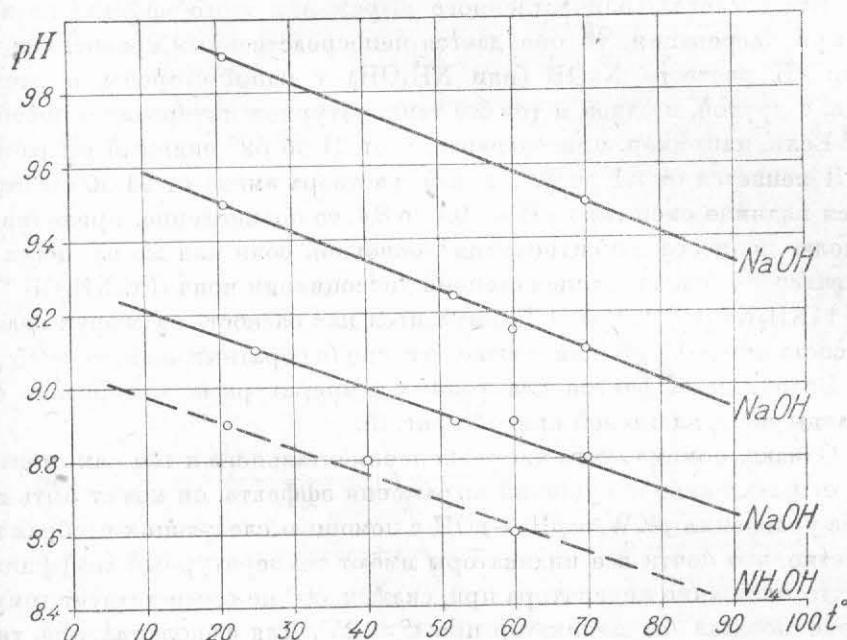
Наиболее важные факторы, которые могли бы быть привлечены к объяснению рассматриваемого явления, а именно изменение с нагреванием степени диссоциации воды, а также температурный коэффициент показания индикатора имеют место в одинаковой степени как в растворе нашего амида, так и в растворах NHOH и NH_4OH . Поэтому их можно исключить из рассмотрения. Правда, можно было думать, что температурный коэффициент показания индикатора может быть различен в обоих случаях, благодаря солевой ошибке, обусловленной присутствием в растворе амида ионов $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{++}$, Cl' и $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$. Для проверки этой возможности были поставлены контрольные опыты нагревания растворов NaOH в присутствии NaCl , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $[\text{Rh}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$, причем концентрация этих добавляемых солей подбиралась с таким расчетом, чтобы она была порядка $\frac{M}{500} - \frac{M}{1000}$. Опыты эти показали, что если и есть какая-нибудь солевая ошибка, то размеры ее никак не могут быть сравниваемы с величиной наблюдаемого эффекта, а следовательно и привлекаться к объяснению этого последнего. Но если влияние смещения константы воды и изменения с температурой интервала показания индикатора оказываются в обоих случаях одинаковыми, то мы должны искать другие причины эффекта. Причины эти могут заключаться: 1) в изменении с нагреванием растворенного комплекса самого по себе или за счет взаимодействия с индикатором и 2) в смещении с температурой равновесия $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}_2 \text{H}_2\text{O}$, — смещения в сторону преобладания ангидридной формы (справа налево).

Первое предположение легко может быть проверено на опыте и опровергается уже самым фактом обратимости эффекта, т. е. возвращением к исходному pH по охлаждении раствора.

Для выяснения степени стойкости комплекса в растворе нами был также поставлен следующий опыт. Раствор амида при $c = \frac{M}{1000}$ показывает с фенолфталеином $pH = 8.7$ при $t^\circ = 22^\circ\text{C}$. Другая проба того же раствора, без добавления индикатора, кипятилась в течение двух минут.

Затем раствор был охлажден до 22° и, по прибавлении фенолфталеина, показал $pH = 8.7$, т. е. равный pH исходного раствора, не подвергавшегося нагреванию. Такой же результат был получен с раствором, кипятившимся в течение четырех минут и затем охлажденным. Опыты эти говорят о том, что комплекс весьма прочен и не гидролизуется в условиях опыта.

Если же кипятить раствор в присутствии фенолфталеина, то по охлаждении $pH = 8.5 - 8.4$, т. е. несколько уменьшается. Повторным



Фиг. 2.

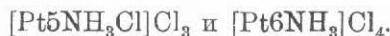
кипячением можно добиться наступающего за счет взаимодействия фенолфталеина с комплексом обесцвечивания раствора. Таким образом, изучая условия взаимодействия комплекса с индикатором, мы можем констатировать, что этот эффект связан с необратимым обесцвечиванием, так что, поскольку в наших измерениях температурного эффекта имеет место полная обратимость pH при охлаждении, взаимодействием комплекса с индикатором можно пренебречь.

Остается, стало быть, смещение равновесия гидратной и ангидридной формы. С повышением температуры имеет место отщепление иона H^+ от иона $[Pt_5NH_3Cl]^{+++}$ или же, пользуясь молекулярным представлением, отщепление молекулы воды от основной соли. Поскольку мы

в разбавленном водном растворе принимаем полную диссоциацию основной соли по уравнению:



естественно предпочесть первое представление. Мы увидим в дальнейшем, что такое представление о механизме эффекта полностью подтверждается при изучении температурного коэффициента $p\text{H}$ водных растворов



Что касается количественного выражения этого эффекта подкисления при нагревании, то оно дается непосредственным сравнением изменения $p\text{H}$ раствора NaOH (или NH_4OH), с одной стороны, и раствора амида, с другой, в одном и том же температурном интервале (способ 1).

Если, например, при нагревании от 24 до 52° видимый $p\text{H}$ раствора NaOH меняется от 9.1 до 8.9, а для раствора амида от 24 до 50° наблюдается видимое смещение $p\text{H}$ от 9.1 до 8.4, то подкисление, приходящееся на долю процесса „ангидризации“ основной соли или же процесса увеличивающейся с нагреванием степени диссоциации иона $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$ на $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{++}$ и H^+ , выразится как разность этих двух величин, т. е. составит -0.5 pH или соответственно (с обратным знаком) $+0.5\text{ pOH}$.

Величины эффектов для разных температурных интервалов сопоставлены на прилагаемой кривой (фиг. 3).

Однако, помимо этого чисто экспериментального и тем самым свободного от каких-либо допущений выражения эффекта, он может быть выведен из уравнения $p\text{KW} = p\text{H} + p\text{OH}$ с помощью следующих соображений. Известно, что почти все индикаторы имеют температурный коэффициент, т. е. что показание индикатора при, скажем, 50° не соответствует тому $p\text{H}$, которое показал бы индикатор при $t^\circ = 25^\circ$. Для фенолфталеина, тимолблау и большинства других обычных индикаторов эта поправка должна вычитаться из наблюденного $p\text{H}$, т. е. индикатор при более высокой температуре дает более высокий (кажущийся) $p\text{H}$, нежели $p\text{H}$ фактический.

Поправки такого рода определяли Кольтгоф, Михаэлис и некоторые другие.¹ С другой стороны, если мы примем во внимание резкое возрастание с температурой константы диссоциации воды, то станет ясно, что эта поправка должна очень сильно сказываться на результатах измерений. Возьмем, например, раствор NaOH . Интересующий нас температурный интервал охватывает $52 - 24^\circ = 28^\circ$.

Пользуясь наиболее достоверными данными Кольрауша и Гейдвойлера,² мы имеем для изменения $p\text{KW}$ в этом интервале следующие величины:

¹ См. Кольтгоф, там же, 112 и 232.

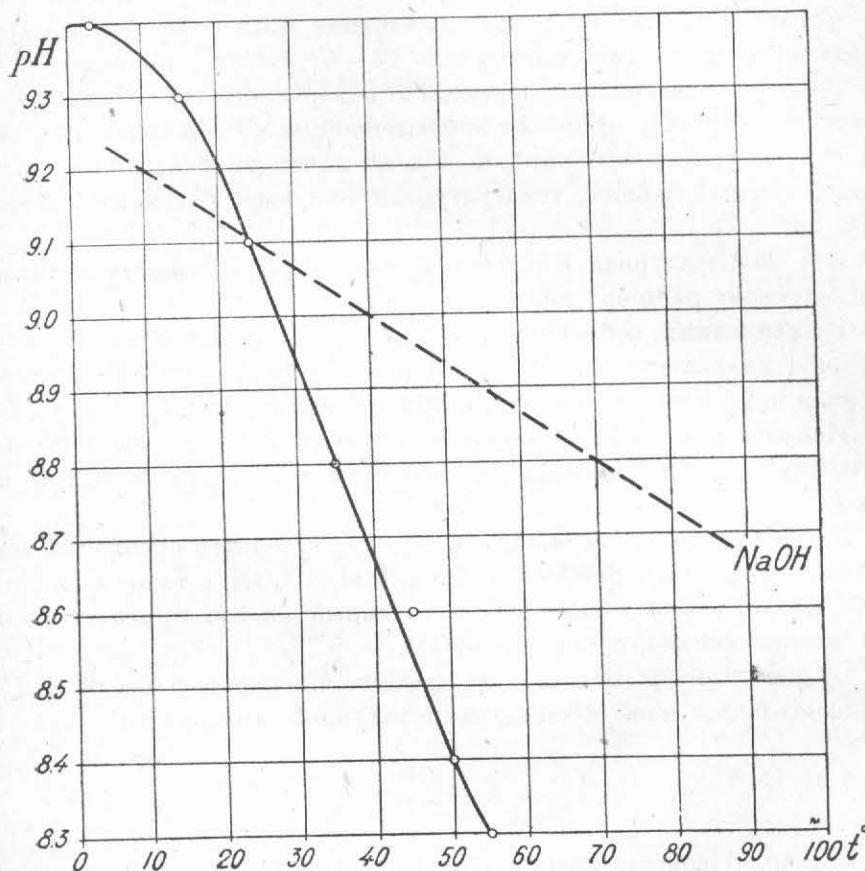
² Ann. Phys., 4, 28, 1909, 512. Величины $p\text{KW}$ для температур, промежуточных между приведенными в указанной работе, интерполировались по кривой.

при $t^\circ = 24^\circ$, $pKW = 14.02$

при $t^\circ = 52^\circ$, $pKW = 13.25$

В данном интервале мы имеем, стало быть,

$$\Delta pKW = 0.77.$$



Фиг. 3. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}] \text{Cl}_2 C = \frac{M}{500}$.

В растворе NaOH с $\text{pH} = 9$, $\text{pOH} = 5$, при $t^\circ = 18^\circ$, т. е. концентрация гидроксильных ионов в 10^4 раза больше, чем водородных.

Поэтому, при переходе от 24° к 52° , относительное увеличение концентрации OH^- ионов будет крайне мало по сравнению с изменением концентрации H^+ ионов. Иначе говоря, мы можем в первом приближении считать pOH раствора NaOH постоянным.¹ Тогда имеем (в качестве

¹ Ср. Кольтгоф, там же, 105.

следствия из уравнения $pH + pOH = pKW$), что фактическое изменение pH раствора NaOH при переходе от 24 до 52° равно ΔpH , т. е. равно 0.77.

Разность между этим фактическим изменением pH и непосредственно наблюденным и представляет собой температурную поправку индикатора.

Сравнение величины этой поправки, найденной нами из опыта с данными Кольтгофа, приводит к удовлетворительному совпадению.

Согласно данным, сведенным в таблице Кольтгофа,¹ температурная поправка фенолфталеина в интервале 18—70° лежит в пределах от —0.9 до —0.4. Это значит, что, для перехода от измеренного при 70° видимого pH , к фактическому pH , нужно из наблюденной величины вычесть указанную поправку, величина которой, как мы видим, определена не слишком точно. По нашим данным, температурная поправка в том же интервале равна 1.0.²

Эта температурная поправка в равной мере относится также и к исследуемому раствору амида.

Из найденных, собранных в табл. 5 данных надлежит также вычесть поправку индикатора, чтобы перейти к фактическому pH . Величина поправки находилась по кривой, изображенной на фиг. 3.

Исправленный, таким образом, видимый pH , будучи вычен из отвечающей данной температуре величины pKW , дает искомый pOH (способ 2).

Легко видеть, что, как способ непосредственного сравнения температурного эффекта в растворах NaOH или NH_4OH с таковым же в растворе амида, так и только что изложенный способ приводят к одним и тем же величинам фактического pOH .

От известного pOH далее уже чрезвычайно просто перейти к $[OH^-]$, а следовательно и к нахождению температурной зависимости:

$$K = \frac{[OH^-]}{C}$$

В табл. 5 сопоставлены наблюденные (видимые) и исправленные (фактические) величины pH и pOH для растворов амида при разных температурах, а также величины K .

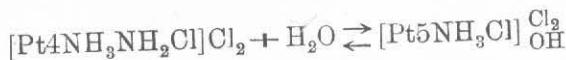
По поводу возможного возражения относительно могущего сказываться при этих измерениях выщелачивания стекла мы должны указать, что в огромном большинстве опытов условия нагревания (максимум до 50°, причем время, в течение которого раствор доводился до этой температуры, измерялось секундами) исключают сколько-нибудь заметный

¹ Кольтгоф, там же, 112 и 232.

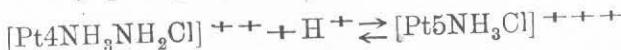
² Найденная нами, относящаяся к тому же температурному интервалу поправка для тимолблау составляет —0.9. Кольтгоф дает —0.4.

эффект. К тому же, если бы таковой все-таки был, то он по знаку был бы противоположен наблюденному эффекту подкисления, так что, в крайнем случае, полученные величины pH должны были бы быть исправлены вычитанием заведомо очень небольшой поправки.

Данные таблицы показывают, что константа равновесия



или же (в ионной форме) равновесия



с повышением температуры сильно смещается справа налево. Процент гидратированных молекул меняется приблизительно в 5 раз в интервале около 50° .

Таблица 5

$[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2; C = \frac{M}{500} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; индикатор — фенолфталеин

1-й способ вычисления

t°	Измер. pH	Приращ. pH	pOH	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$	% гидратир. молекул
1 — 4	9.4	-0.15	4.75	$0.91 \cdot 10^{-2}$	0.91
53—16	9.3	-0.18	4.77	$0.85 \cdot 10^{-2}$	0.85
24	9.1	$\pm 0^*$	4.90	$0.63 \cdot 10^{-2}$	0.63
35	8.8	+0.24	5.14	$0.36 \cdot 10^{-2}$	0.36
45	8.6 ^a	+0.42	5.32	$0.24 \cdot 10^{-2}$	0.24
50	8.4	+0.54	5.44	$0.18 \cdot 10^{-2}$	0.18
55	8.3	+0.60	5.50	$0.16 \cdot 10^{-2}$	0.16

2-й способ вычисления

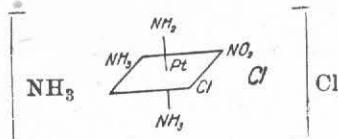
t°	Измер. pH	$\Delta pKW - \Delta pH(\text{NaOH})$	Исправл. pH	$\text{Фактич. } pOH = -pKW - pH$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
3 — 4	9.4	+0.61	10.01	$14.75 - 10.01 = 4.74$	$0.91 \cdot 10^{-2}$
15—16	9.3	+0.27	9.57	$14.34 - 9.57 = 4.77$	$0.85 \cdot 10^{-2}$
24	9.1	$\pm 0^*$	9.1	$14.02 - 9.1 = 4.92$	$0.60 \cdot 10^{-2}$
35	8.8	-0.26	8.54	$13.68 - 8.54 = 5.14$	$0.36 \cdot 10^{-2}$
45	8.6	-0.47	8.13	$13.40 - 8.13 = 5.27$	$0.27 \cdot 10^{-2}$
50	8.4	-0.58	7.82	$13.26 - 7.82 = 5.44$	$0.18 \cdot 10^{-2}$
55	8.3	-0.68	7.62	$13.12 - 7.62 = 5.50$	$0.16 \cdot 10^{-2}$

* Изменения показаний индикатора с температурой отнесены к 24° .

II. Платинитрохлорамидотриамминхлорид

$$C = \frac{M}{500} = 2 \cdot 10^{-3}; \quad t^\circ = 21^\circ; \quad pH = 9.5; \quad (\text{фиг. 4})$$

индикатор — тимолблау.



Фиг. 4.

Таблица 6

Зависимость pH от разведения
 $t^\circ = 20^\circ$; индикатор — тимолблау

Концентр.	pH	$pOH = pKW - pH$	$K = \frac{[OH^-]}{C}$	% гидратир.
$M/500 = 2 \cdot 10^{-3}$	9.5	$14.16 - 9.5 = 4.66$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.1
$M/1000 = 1 \cdot 10^{-3}$	9.8	$14.16 - 9.8 = 4.86$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	1.4
$M/2000 = 0.5 \cdot 10^{-3}$	9.1	$14.16 - 9.1 = 5.06$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	1.7
$M/4000 = 0.25 \cdot 10^{-3}$	8.9	$14.16 - 8.9 = 5.26$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	2.2

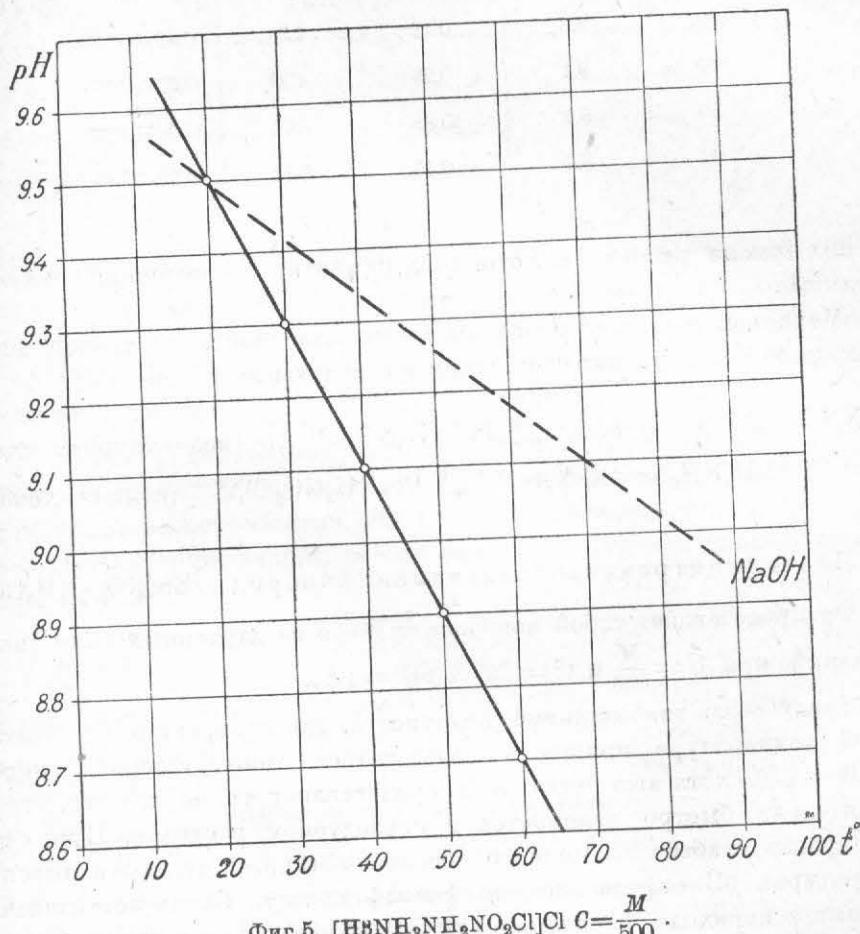
По сравнению с амидом $[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$, разобранным выше, величина $K = \frac{[OH^-]}{C}$ несколько растет с разведением, что, возможно, объясняется неполнотой диссоциации гидратированной части комплекса при $C = \frac{M}{500}$ и $\frac{M}{1000}$.

Подобное представление вполне согласуется с результатами измерений молекулярной электропроводности $[Pt_3NH_3NH_2NO_2Cl]Cl$, произведенных И. И. Черняевым и С. И. Хорунженковым.¹ Действительно, с увеличением разведения отмечается довольно резкое возрастание величины электропроводности в интервале $v = 500 - 4000$ литров.

$$\begin{aligned}\mu_{125} &= 116 \text{ mho} \\ \mu_{250} &= 119 \text{ "} \\ \mu_{500} &= 126.1 \text{ "} \\ \mu_{1000} &= 134.6 \text{ "} \\ \mu_{2000} &= 152 \text{ "} \\ \mu_{4000} &= 168 \text{ "}\end{aligned}$$

¹ Приведенные данные измерения электропроводности были любезно сообщены нам С. И. Хорунженковым, за что мы и выражаем ему искреннюю благодарность.

Измерения зависимости pH растворов $[Pt(NH_3)_3NH_2NO_2Cl]Cl$ от температуры велись совершенно таким же образом, как и в предыдущем случае. Предварительным опытом было установлено, что, при нагревании раствора $[Pt(NH_3)_3NH_2NO_2Cl]Cl$, в условиях опыта не происходит никаких необратимых изменений растворенного комплекса. Нагретый до 60° и затем охлажденный до комнатной температуры раствор показывает по прибавлении индикатора тот же pH , что и раствор, не подвергавшийся нагреванию (фиг. 5).



Фиг. 5. $[H_8NH_3NH_2NO_2Cl]Cl \quad C = \frac{M}{500}$.

В данном случае, как и в случае амидохлортетрамина, мы имеем резкое спадение щелочности с повышением температуры. В интервале температур $20-60^\circ$ K уменьшается приблизительно в 2.8 раза. Вычисление температурного эффекта, произведенное с помощью

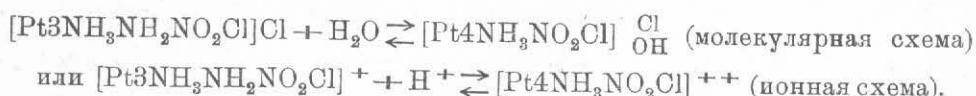
Таблица 7

Зависимость pH от температуры
$$[\text{Pt3NH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}; C = \frac{M}{500}; \text{индикатор — тимолблau}$$

t°	Видим. pH	Приращ. pH	pOH	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
20	9.5	0	4.66	$1.1 \cdot 10^{-2}$
30	9.3	0.12	4.78	$0.83 \cdot 10^{-2}$
40	9.1	0.23	4.89	$0.65 \cdot 10^{-2}$
50	8.9	0.35	5.01	$0.50 \cdot 10^{-2}$
60	8.7	0.45	5.11	$0.39 \cdot 10^{-2}$

второго приема расчета (см. стр. 132), приводит к совершенно таким же результатам.

Механизм температурного спадания щелочности растворов амидотриамина может быть выражен одним из следующих уравнений:



III. Платидинитроамидоэтилендиаминхлорид $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$

Он представляет собой наиболее сильное из изученных нами амидооснований: при $C = \frac{M}{500}$ и $t^\circ = 22^\circ\text{C}$, $pH = 10.2$.

Ввиду столь значительной щелочности, для измерений при обыкновенной температуре пришлось пользоваться тимолфталеином (интервал 9.3—10.5), хотя этот индикатор представляет то неудобство, что он сравнительно быстро изменяется в исследуемом растворе. При стоянии окраска слабеет до полного обесцвечивания. При более высоких температурах pH определялся по фенолфталеину. Ввиду несовпадения интервалов перехода фенолфталеина и тимолфталеина, в данном случае (см. также ниже) оказывается невозможным по окончании отсчета при температуре t_2 охлаждением вернуться к t_1 и проверить, таким образом, обратимость pH на подобие того, как мы это делали в обоих предыдущих случаях, а также при исследовании аммиакатов.

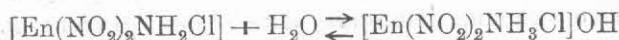
Все же неизменяемость растворенного комплекса при нагревании была доказана непосредственным опытом; нагретый до 90° (без индика-

тора) $\frac{M}{500}$ раствор комплекса дает, по охлаждении до 22° и добавлении тимолфталеина, $pH = 10.2$, т. е. pH свежеприготовленного раствора, не подвергавшегося нагреванию.

Таблица 8
Зависимость pH от разведения
 $t^\circ = 22^\circ$; индикатор — тимолфталеин

Концентр.	pH	$pOH = pKW - pH$	$K = \frac{[OH^-]}{C}$	% гидратир. молекул
$M/500$	10.2	$14.1 - 10.2 = 3.9$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	6.3
$M/1000$	9.9	$14.1 - 9.9 = 4.2$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	6.3
$M/2000$	9.5	$14.1 - 9.5 = 4.6$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	5.0

Основные свойства соединения могут быть выражены уравнением:



(молекулярная схема).

Постоянство $K = \frac{[OH^-]}{C}$ — вполне удовлетворительное.

Высокий процент гидратированных молекул обусловливает то обстоятельство, что данное соединение, в силу координационного типа существующее быть неэлектролитом, обнаруживает, согласно данным И. И. Черняева и С. И. Хорунженкова, весьма значительную электропроводность; так, при $t^\circ = 25^\circ$

$$\begin{aligned}\mu_{250} &= 47 \text{ mho} \\ \mu_{500} &= 51.8 " \\ \mu_{1000} &= 56.4 " \\ \mu_{2000} &= 64.8 " \\ \mu_{4000} &= 71.6 "\end{aligned}$$

Таблица 9

Зависимость pH от температуры

$C = \frac{M}{500}$; индикаторы — тимолфталеин и фенолфталеин

t°	Видим. pH	Приращ. pOH	pOH	$K = \frac{[OH^-]}{C}$
22	10.2	0	3.9	$6.3 \cdot 10^{-2}$
40	9.8	0.26	4.16	$3.5 \cdot 10^{-2}$
60	9.35	0.57	4.47	$1.7 \cdot 10^{-2}$

Следовательно, в данном случае повышение температуры на 38° уменьшает K примерно в 3.7 раза. Процесс подкисления при нагревании может быть, в согласии с предыдущим, изображен либо как дегидратация основной соли: $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClPt}]OH \rightleftharpoons [\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}] + H_2O$, либо как увеличение степени диссоциации иона: $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClPt}]^+ \rightleftharpoons [\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{Cl}] + H^+$, согласно уравнению: $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{ClPt}]^+ \rightleftharpoons [\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{Cl}] + H^+$.

Отщепляющиеся водородные ионы соединяются со свободными OH^- -ионами, уменьшая тем самым актуальную щелочность.

IV. Этилендиаминамидохлорнитрохлорплатина



Будучи несколько слабее предыдущего, все же и этот амидодиамин представляет собой довольно сильное основание: при $C = \frac{M}{500}$ и $t^\circ = 22^\circ$, $pH = 9.8$. Ввиду столь значительного pH , и в этом случае пришлось в качестве индикатора пользоваться при комнатной температуре тимолфталеином, а при более высоких температурах — фенолфталеином.

Зависимость pH от разведения
 $t^\circ = 22^\circ$; индикатор — тимолфталеин

Таблица 10

Концентр.	pH	$pOH = pKW - pH$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$	% гидратир. молекул
$M/500$	9.8	14.1—9.8=4.3	$2.5 \cdot 10^{-2}$	2.5
$M/1000$	9.8	14.1—9.8=4.3	$5.0 \cdot 10^{-2}$	5.0
$M/2000$	9.6	14.1—9.6=4.5	$6.8 \cdot 10^{-2}$	6.3

Рассмотрение приведенных цифр приводит к выводу, что выражение $K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$ становится приблизительно постоянным при $C = \frac{M}{1000}$ и ниже. При $C = \frac{M}{500}$, очевидно, еще не достигается полнота диссоциации соединения $[\text{EnNH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}]OH$ на ионы $[\text{EnNH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}]^+$ и OH^- .

Раствор $[\text{EnNH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}]$, при нагревании до 80° и последующем охлаждении до 22° , показывает с тимолфталеином $pH =$ са 9.5 (свежеприготовленный раствор дает 9.8). Это указывает на то, что при таких условиях растворенное вещество претерпевает какое-то изменение (гидролиз?). Однако, опыт показал, что непродолжительное нагревание до 50° не меняет исходного pH . Ввиду этого, мы сочли возможным измерить pH при 30, 40 и 50° .

Таблица 11
Зависимость pH от температуры

$C = \frac{M}{500}$; индикаторы — тимолфталеин и фенолфталеин

t°	Видим. pH	Приращ. pOH	pOH	$K = \frac{[OH^-]}{C}$
22	9.8	0	4.3	$2.5 \cdot 10^{-2}$
30	9.63	0.15	4.45	$1.8 \cdot 10^{-2}$
40	9.45	0.24	4.54	$1.4 \cdot 10^{-2}$
50	9.25	0.38	4.68	$1.0 \cdot 10^{-2}$

V. Этилендиаминнитрохлорамидохлорплатина



Это соединение представляет собой геометрический изомер предыдущего амида. При $C = \frac{M}{500}$ и $t^\circ = 22^\circ$, pH его составляет 9.8, так что данная пара геометрически изомерных амидов обладает практически одинаковыми основными свойствами.

В связи с этим результатом было бы очень интересно собрать более обширный материал по изучению основных свойств геометрически изомерных амидооснований. Навряд ли обнаруженная нами в данном случае тождественность основных свойств окажется общим правилом. Так же, как и геометрически изомерный амид, $[\text{EnNO}_2\text{ClNH}_2\text{ClPt}]$ при продолжительном нагревании в водном растворе претерпевает необратимое изменение, выражющееся в некотором уменьшении щелочности.

Так, если нагреть раствор $[\text{EnNO}_2\text{ClNH}_2\text{ClPt}]$ ($C = \frac{M}{500}$) до 90° и затем, охладив, добавить тимолфталеина, то pH оказывается равным около 9.5, в то время как свежеприготовленный раствор показывает 9.8. Однако, как и в предыдущем случае, прямым опытом было установлено, что непродолжительное нагревание до 54° не уменьшает величины исходного pH .

Уравнение гидратации:

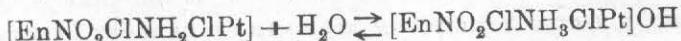


Таблица 12-а

Зависимость pH от разведения
 $t^\circ = 22^\circ$; индикатор — тимолфталеин

Концентр.	pH	$pOH = pKw - pH$	$K = \frac{[OH^-]}{C}$	% гидратир. молекул
$M/500$	9.8	14.1—9.8=4.3	$2.5 \cdot 10^{-2}$	2.5
$M/1000$	9.7	14.1—9.7=4.4	$3.98 \cdot 10^{-2}$	4.0
$M/2000$	9.5	14.1—9.5=4.6	$4.0 \cdot 10^{-2}$	5.0

Таблица 12-б

Зависимость pH от температуры
 $C = \frac{M}{500}$; индикаторы — тимолфталеин и фенолфталеин

t°	Видим. pH	Приращ. pOH	pOH	$K = \frac{[OH^-]}{C}$
22	9.8	0	4.30	$2.5 \cdot 10^{-2}$
32	9.4	0.32	4.62	$1.2 \cdot 10^{-2}$
40	9.2	0.49	4.79	$8.1 \cdot 10^{-3}$

Б. Кислоты

I. Платихлорпентами nhlorid $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ (соль Чугаева)

Уже ориентировочные опыты показали, что тщательно очищенные препараты свежеприготовленного $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ дают явно кислую реакцию, как с метилпротом, так и с бромкрезолпурпуром, причем кислотность раствора растет с повышением температуры.

Прежде, чем приступить к измерениям, важно было убедиться, что эта кислая реакция не обусловлена какими бы то ни было явлениями разложения комплекса, в частности же гидролизом по уравнению:



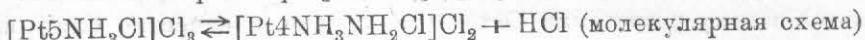
Поставленные контрольные опыты показали с несомненностью, что эта реакция не имеет места.

Наоборот, если взять раствор пентамина $C = \frac{M}{500}$, имеющий $pH = 5.8$ (определен в отдельной пробе), нагреть его до кипения и затем охладить, то раствор дает с метилпротом щелочную окраску (желтую).

Это обстоятельство заставляет думать, что при сильном нагревании разбавленных растворов пентамина имеет место то же превращение, которое происходит при хранении сухой соли (см. стр. 120). Подщелачивание может быть связано с отщеплением свободного NH_3 .

Однако, только что упомянутое превращение протекает в заметной степени только при сильном нагревании или длительном стоянии раствора. В условиях опыта (кратковременное нагревание до $45-50^\circ$) $p\text{H}$ раствора пентамина оказывается воспроизведимым. Так, для раствора $C = \frac{M}{100}$ при $t = 20^\circ p\text{H} = 5.5$ (как с метилротом, так и с бромкрезолпурпуром). Если нагреть другую пробу того же раствора до 44° и затем, охладив до 20° , добавить метилрота, то $p\text{H} = 5.5-5.6$, т. е. практически тот же.

Кислотность раствора $[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]Cl_3$ обусловлена реакцией:



или



Количественно она характеризуется константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{Pt4NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{++} \times [\text{H}^+]}{[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]^{+++}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}, \text{ где } C \text{ — весовая концентрация.}$$

Зависимость кислотности от разведения дана в табл. 13.

Таблица 13

$[\text{Pt5NH}_3\text{Cl}]Cl_3$: $t = 20^\circ$; индикатор — бромкрезолпурпур¹

Концентр.	$p\text{H}$	$= K \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$	% диссоциир. ионов
$C = \frac{M}{100} = 1 \cdot 10^{-2}$	5.5	$1 \cdot 10^{-9}$	0.032
$C = \frac{M}{200} = 0.5 \cdot 10^{-2}$	5.6	$1.3 \cdot 10^{-9}$	0.05
$C = \frac{M}{400} = 0.25 \cdot 10^{-2}$	5.8	$1 \cdot 10^{-9}$	0.064
$C = \frac{M}{800} = 0.125 \cdot 10^{-2}$	5.95	$0.97 \cdot 10^{-9}$	0.098
$C = \frac{M}{1600} = 0.063 \cdot 10^{-3}$	6.1	$1.0 \cdot 10^{-9}$	0.125

¹ В таблице приведены величины $p\text{H}$ без поправки на водородные ионы воды. Расчет, однако, показывает, что введение этой поправки не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на величину константы $p\text{H}$ воды 7.0 по бромтимолблau.

Из данных таблицы можно видеть, что $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ является хотя и слабой, но вполне определенной кислотой. Константа $K = \frac{[H^+]^2}{C}$ обнаруживает вполне удовлетворительное постоянство. Степень диссоциации, как показывают величины, приведенные в четвертом столбце, медленно нарастает с увеличением разведения, оставаясь все же очень малой (порядка 0.1% всего количества растворенной соли). Очень малая абсолютная величина степени диссоциации кислоты $[Pt_5NH_3Cl]^{+++}$ делает понятными как характер спектра поглощения растворов $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$, так и то обстоятельство, что электропроводность этой соли по величине лежит в пределах, характерных для солей, распадающихся на четыре иона. Таким образом, мы имеем в пентамине любопытный пример соединения, которое, в качестве соли (будучи сильным электролитом), не подчиняется закону разведения Оствальда, однако, в качестве слабой кислоты, находится с ним в полном согласии.

При изучении зависимости константы K от температуры мы пользовались приемом, совершенно аналогичным описанному в параграфе, посвященном амидохлортетрамину. Разница состояла только в том, что там мы сравнивали отношение к нагреванию в одних и тех же условиях растворов амидотетрамина и $NaOH$ (или NH_4OH), в данном же случае мы производили параллельные опыты с нагреванием обладающих одним и тем же pH растворов $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ и HCl .

Индикаторами служили метилрот и бромкрезолпурпур.

Относительно изменения окраски метилрота при нагревании слабых растворов кислот (борной, уксусной и очень разбавленной соляной) имеются данные Кольтгофа. Кольтгоф пишет: „К очень разбавленному раствору уксусной кислоты в прокипяченной воде прибавлялось немного метилового красного, и раствор разделялся на 2 части. Одна часть нагревалась и сравнивалась с остававшейся холодной пробой. Оказалось, что при нагревании окраска становится более щелочной. Аналогичные опыты были проделаны с растворами борной кислоты, которые дали менее отчетливую картину отклонения окраски и с сильно разбавленными растворами соляной кислоты, которые показали те же явления, что и уксусная кислота“. Мы повторили опыты Кольтгофа с очень разбавленной HCl и получили совершенно те же результаты: при нагревании окраска смешается в щелочную сторону, что должно быть поставлено в связь с большим относительным увеличением концентрации гидроксильных ионов за счет роста константы диссоциации воды.

Необходимо лишь указать, что при этих опытах для получения вполне обратимого эффекта нужно пользоваться водой, тщательно освобожденной от следов CO_2 . Самое кипячение воды, а также колориметрирование мы производили в кварцевой посуде. Итак, при нагревании раствора HCl