

М. М. РАЙНЕС

О СОСТАВЕ НЕКОТОРЫХ ЦИАНИДОВ ЗОЛОТА И ВОЛЬФРАМА

(Представлено академиком В. Е. Тищенко 25 XII 1937)

Как известно, при обменных реакциях солей и кислот в водных растворах устанавливается равновесие, при котором анион слабой кислоты может быть заменен эквивалентным количеством аниона сильной кислоты. Это верно для тех реакций в растворе, при которых нет вторичных процессов, как то: образования нерастворимых солей слабой кислоты или образования прочных, хотя бы и растворимых комплексов с анионом слабой кислоты.

Влияние комплексообразования на направление реакции взаимодействия цианистого водорода с хлоридами металлов (в растворе) нам удалось наблюдать при исследовании действия синильной кислоты на хлористые соединения золота и вольфрама.

I*. При действии цианистого водорода на раствор хлорного золота получается золото-цианистоводородная кислота $\text{HAu}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и выделяется при этом хлористый водород:



По литературным данным мнения исследователей о формуле цианида трехвалентного золота расходятся. Одни считают, что он существует только в виде $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1); другие допускают возможность существования его в виде $\text{HAu}(\text{CN})_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (2); третьи приписывают этому цианиду удвоенную формулу $\text{Au}_2(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Такая неясность состава привела к неточным представлениям о строении и к неправильным суждениям о свойствах этого соединения, в котором между прочим упорно отрицается существование комплексного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_4]'$ (1).

Анализ полученного цианида дал следующие результаты:

$$\text{Au} = 51.75\%; \quad \text{CN} = 27.39\%; \quad \text{H}_2\text{O} = 15.45\%.$$

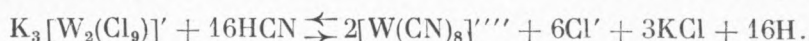
$$\text{Отношение Au : CN : H}_2\text{O} = 0.992 : 4 : 3.$$

II**. При действии цианистого водорода на хлорид вольфрама образуется раствор вольфрамосинеродистой кислоты, при нейтрализации которого получается соль состава $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

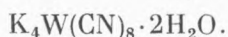
* Работа проведена в 1934 г. сотрудниками Б. А. Каплан, А. Р. Путинг и М. М. Райнес.

** Работа проведена в Государственном институте прикладной химии в 1936 г. сотрудниками О. А. Журид, М. М. Райнес и З. А. Тимофеевой.

Так например, цианистый водород, пропущенный через раствор хлорвольфрамата $K_3W_2Cl_9$ вытесняет из последнего хлористый водород:



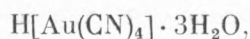
После нейтрализации этого раствора едким кали и прибавлением спирта выпадает соль, которая после перекристаллизации из разбавленного спирта имеет состав, отвечающий формуле вольфрамосинеродистого калия



Эту же соль получали Olsson (4) и Collenberg (5) из хлорвольфрамата калия и цианида калия [см. также работу Rosenheim и Deni(6)].

В ы в о д ы

а) По элементарному анализу состав золото-цианистоводородной кислоты выражается формулой:



и ее устойчивость в растворе обязана образованию прочного комплекса $[Au(CN)_4]'$.

б) Кристаллооптическое исследование, произведенное доц. М. П. Головковым, показало, что кристаллы этой кислоты имеют свою характерную структуру.

в) Вышеуказанные два примера показывают, что в силу образования прочных комплексных ионов металлосинеродистые кислоты и их соли могут быть получены прямым действием цианистого водорода на хлориды металлов.

При выполнении этих двух и прочих работ по получению комплексных цианистых соединений мы пользовались ценными советами и указаниями академика В. Е. Тищенко, которому выражаем свою искреннюю благодарность.

Государственный институт
прикладной химии.
Ленинград.

Поступило
27 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A b b e g, Handbuch der anorg. Chem., II, 818 (1908). ² Z. H i m l y, Annal. d. Chem. u. Pharm., 42, 157. (1842). ³ Ф. Э ф р а и м, Неорганическая химия, I, 268 (1932). ⁴ O l s s o n, ZS. f. anorg. Chem., 88, 49 (1914). ⁵ O. C o l l e n b e r g, ZS. f. anorg. u. allg. Chem., 136, 245 (1924). ⁶ R o s e n h e i m u. D e n i, Ber., 47, 1167 (1914); 48, 1170 (1915).