

В. И. ГОРЕМЫКИН

ГИДРОКСИЛАМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ. I

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 XII 1937)

Еще в 1871 г. Лоссен показал, что гидроксилламин дает комплексные соединения с двухвалентной платиной. Молекула гидроксилламина занимает лишь одно координационное место, чаще всего не проявляет ни кислотных, ни основных свойств и, как это доказал И. И. Черняев⁽²⁾, осуществляет связь с центральным атомом через азот.

Гидроксилламинные соединения платины относительно устойчивы как в водном растворе, так и в твердом состоянии, хотя с течением времени заметно разлагаются под влиянием солнечных лучей и особенно от высокой температуры, поэтому приходится их сохранять в темном месте. Реакция восстановления при обычных условиях, если в комплексе не содержится кислотный остаток восстановительного характера, например NO_2 , наблюдается очень редко. Новейшие исследования в этой области Л. А. Чугаева и И. И. Черняева⁽³⁾, И. И. Черняева⁽⁴⁾, И. И. Черняева и В. И. Горемыкина⁽⁵⁾ доказали возможность осуществления синтеза комплексных соединений платины, в составе которых гидроксилламин находится в различном сочетании с другими аминами: аммиаком, пиридином. Экспериментально установлено, что прочность связи пиридина, аммиака и гидроксилламина с центральным атомом платины в количественном отношении в кислой и нейтральной среде понижается от пиридина к гидроксилламину, мало зависит от состава и строения комплекса. В щелочной среде пиридин отщепляется раньше других аминов, но реакция восстановления как в кислой, так и в щелочной среде не имеет места.

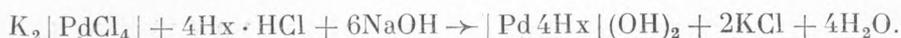
Так как нам не удалось установить по литературным данным существование таких комплексных соединений, в состав которых входили бы одновременно гидроксилламин или гидроксилламин в различном сочетании с другими аминами и палладий, мы поставили перед собой задачу восполнить этот пробел: синтезировать гидроксилламинные соединения палладия, изучить их свойства, строение, превращения, реакции обмена и установить, будут ли наблюдаться явления изомерии этих соединений. Если бы нам удалось получить хотя бы два типа гидроксилламинных соединений палладия, например тетрамины и диамины, тогда вероятно мы смогли бы затронуть еще один вопрос: влияние природы центрального атома комплекса на устойчивость гидроксилламинных соединений. В этом исследовании нам хотелось бы изучить как аналогии, так и различия между гидроксилламинными соединениями палладия и платины. Некоторое основание на возможность положительного решения поставленной перед нами задачи

давало то обстоятельство, что палладий аналогичен платине по многим свойствам, образованию одновалентных химических соединений, а также и по месту в таблице Менделеева.

Поставленные нами опыты получения гидросиламиновых соединений палладия подтвердили наши предположения. Нам удалось выделить в чистом виде несколько гидросиламиновых соединений палладия, относящихся по своему составу к следующим типам:



Тетрагидросиламин-дигидроксо-палладий $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$ *. При взаимодействии хлоропалладата калия с избытком соляно-кислого гидросиламина в присутствии эквивалентного количества 4% едкого натра в очень разбавленных растворах на холоду образуется основание $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$. Реакция протекает по уравнению:



Тетрагидросиламин-дигидроксо-палладий бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в холодной воде, спирте и эфире. В обычных условиях довольно устойчиво. На свету заметно разлагается. При нагревании восстанавливается до металла почти моментально. Основание $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$, тщательно отмытое водой и крепким спиртом, может сохраняться неделями в темном месте. Это соединение по способу получения, составу и очень малой растворимости в воде весьма похоже на основание Александра $|\text{Pt}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$, но отличается от последнего способностью легко восстанавливаться при нагревании и в щелочной среде до металла.

Соли основания $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$. Основание $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$ хорошо растворимо на холоду в разбавленных уксусной и серной кислотах, но его соли в чистом виде пока выделить не удалось, так как они повидимому обладают большой растворимостью в воде. В водном растворе эти соли быстро гидролизуются с выделением палладия.

Действие щавелевой кислоты на растворы этих солей вызывает обильный осадок бесцветного кристаллического вещества, под микроскопом длинные иглы $|\text{Pd}4\text{Hx}| \text{C}_2\text{O}_4$. Оксалат трудно растворим в холодной воде и спирте; мало устойчив. С течением времени бесцветные длинные иглы сначала принимают серый, затем черный цвет, что очевидно является признаком разложения комплекса. Между тем оксалат платинового тетрамина $|\text{Pt}4\text{Hx}| \text{C}_2\text{O}_4$, специально синтезированный и изученный нами, резко отличается от палладиевого оксалата своей устойчивостью как в водном, так и в твердом состоянии.

Раствор уксуснокислой соли основания $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$ служит также для получения хлороплатинита $|\text{Pd}4\text{Hx}| |\text{PtCl}_4|$. При соприкосновении растворов хлороплатинита калия и уксуснокислой соли основания $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$ тотчас образуется хлороплатинит $|\text{Pd}4\text{Hx}| |\text{PtCl}_4|$ в виде светлорозовых длинных игл, плохо растворимых в холодной воде и спирте.

Хлороплатинит $|\text{Pd}4\text{Hx}| |\text{PtCl}_4|$ довольно устойчив и мало изменяется во времени; при перекристаллизации разрушается. Полученное и изученное нами соединение, хлоропалладит $|\text{Pt}4\text{Hx}| |\text{PdCl}_4|$, комплексное соединение, изомерное хлороплатиниту $|\text{Pd}4\text{Hx}| |\text{PtCl}_4|$, отличается от последнего большой устойчивостью, ясно выраженной кристаллизацией—длинные, толстые иглы, зеленой окраски,—при обычных условиях не наблюдается признаков разложения комплекса.

* NH_2OH , Hx означает гидросиламин.

Транс-дигидроксиламин-дихлорпалладий $|\text{Pd}2\text{HxCl}_2|$. Этот неэлектролит легко получается на холоду при действии разбавленной соляной кислоты на основание $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$ или на уксуснокислые, сернокислые, щавелевокислые соли этого основания по уравнению:



Весьма легкое расщепление тетрамина $|\text{Pd}4\text{Hx}|X_2$ слабой соляной кислотой при нормальных условиях находит себе объяснение в непрочной связи гидроксиламина с палладием. По способу получения, составу и другим свойствам $|\text{Pd}2\text{HxCl}_2|$ весьма близко к неэлектролиту Александра $|\text{Pt}2\text{HxCl}_2|$. Учитывая, что реакция расщепления, судя по химическим продуктам, подчиняется правилу Иергенсена, мы приписали этому комплексному соединению $|\text{Pd}2\text{HxCl}_2|$ транс-конфигурацию. Разумеется, при более близком изучении неэлектролита $|\text{Pd}2\text{HxCl}_2|$ мы сможем дать дополнительные данные для подтверждения строения этого соединения.

Транс- $|\text{Pd}2\text{HxCl}_2|$ есть желтое кристаллическое вещество—длинные, толстые иглы,—хорошо растворимо в воде, меньше в разбавленном и крепком спирте. В водном растворе быстро гидролизуетея, поэтому определить электропроводность не представилось возможным.

Транс- $|\text{Pd}2\text{HxCl}_2|$ растворяется в разбавленном аммиаке с образованием тетрамина $|\text{Pd}2\text{Hx}2\text{NH}_3|\text{Cl}_2$, который в чистом виде выделить пока не удалось. Слабоподкисленный уксусной кислотой раствор тетрамина $|\text{Pd}2\text{Hx}2\text{NH}_3|\text{Cl}_2$ при обработке хлороплатинитом калия вызывает обильный осадок хлороплатинита $|\text{Pd}2\text{Hx}2\text{NH}_3|\text{PtCl}_4|$.

Хлороплатинит $|\text{Pd}2\text{Hx}2\text{NH}_3|\text{PtCl}_4|$ представляет длинные иглы, окрашенные в слаборозовый цвет, плохо растворимые в воде и спирте. Полученные аналитические данные находятся в полном согласии с приписанной ему формулой. Исследование продолжается.

Выводы

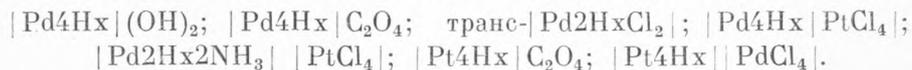
1. Гидроксиламин способен внедряться в комплексную молекулу $\text{K}_2|\text{PdCl}_4|$ в нейтральной и слабощелочной среде и образует основание $|\text{Pd}4\text{Hx}|(\text{OH})_2$.

2. Сравнительные данные показывают, что гидроксиламиновые соединения палладия менее устойчивы, чем однотипные гидроксиламиновые соединения платины.

3. Связь гидроксиламин—платина прочнее связи гидроксиламин—палладий в однотипных соединениях.

4. Гидроксиламиновые соединения палладия типа соли Магнуса $|\text{Pd}4\text{A}|\text{Pt}_x|$ весьма устойчивы и в этом отношении напоминают комплексы платины.

5. Впервые получены и изучены следующие гидроксиламиновые комплексные соединения палладия и платины:



Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
30 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Lossen, Lieb. Ann., **160**, 242 (1817). ² И. И. Черняев, Изв. Плат. ин-та, **7**, 32 (1929). ³ Л. А. Чугаев и И. И. Черняев, Изв. Плат. ин-та, **1**, 29 (1920). ⁴ И. И. Черняев, Изв. Плат. ин-та, **4**, 243 (1926); **5**, 102 (1927). ⁵ И. И. Черняев и В. И. Горемыкин, ДАН, XV, № 6—7, 343 (1937).