

А. В. НИКОЛАЕВ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ И ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ. О ПРОЦЕССЕ УКРУПНЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 27 VI 1938)*

В 1926 г. у нас в Союзе проф. О. Е. Звягинцев⁽¹⁾ изучал кривые нагревания для соли Вильма $[\text{RhCl}_6](\text{NH}_4)_3\text{NH}_4\text{NO}_3$. Им были получены очень интересные результаты, объяснившие поведение данного сложного комплекса при нагреве. Определение точек перехода и распада для многих комплексных соединений изучалось обычным термометрическим методом у нас в Союзе рядом исследователей^(2,3,4).

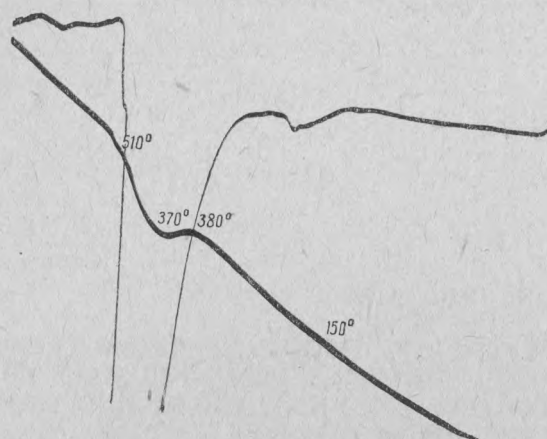
В одной из этих работ была испробована методика кривых нагревания для изучения $[\text{Pt}4\text{NH}_3]_2$, но на кривой не было получено ни изгибов, ни длительных остановок. Усовершенствование методики термического анализа в Институте общей и неорганической химии Академии Наук СССР, именно введение дифференциальной записи, а главное применение автоматической аппаратуры, обеспечивающей прямолинейность хода нагрева, а значит, и кривых при отсутствии эффектов^(5,6), смогло обеспечить успех там, где ранее он был невозможен. Кроме большей чувствительности по сравнению с термометрическим методом кривые нагревания при указанных усовершенствованиях в значительной мере исключают субъективность результатов и не ставят ощутимых пределов для области температур нагрева.

Проф. Л. А. Чугаев⁽⁷⁾ по поводу работ акад. Н. С. Курнакова об определении по цвету строения ряда комплексных соединений указывает на желательность выработки метода определения строения в твердом состоянии. Со времени написания этой книги прошло много времени и были достигнуты большие успехи в деле изучения твердого вещества (в частности рентгеновский анализ), но все же мне казалось, что и термический анализ благодаря своей наглядности и скорости (2—3 часа работы) будет не бесполезен для целей изучения строения комплексных соединений.

Благодаря любезному содействию проф. И. И. Черняева и А. В. Яковлева я смог получить чистейшие препараты для кривых нагревания. Были изучены термограммы для хлорплатината аммония, соли Пейроне (cis-форма), хлорида II основания Рейзе (trans-форма) и зеленой соли Магнуса (фиг. 1, 2, 3 и 4). С целью убедиться в воспроизводимости результатов соль Пейроне была нагрета трижды и дала абсолютное совпадение температур и характера эффектов.

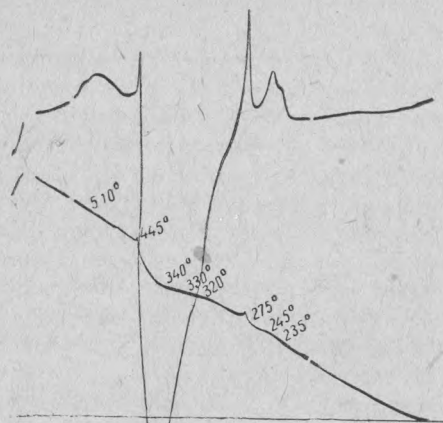
⁵ Доклады Акад. Наук СССР, 1938, т. XX, № 7—8.

Довольно широко распространено мнение, что комплексные соединения—неравновесные системы, т. е. они обладают некоторым запасом свободной энергии, которая, вообще говоря, с большей или меньшей легкостью должна выделяться. Так как принцип Лешателье-Брауна не применим к неравновесным системам, то для них при нагреве может появиться экзотермический эффект. Таково например положение при переходе из неустойчивого аморфного состояния в устойчивое кристаллическое, наблюдаемое для ряда природных боратов (5).

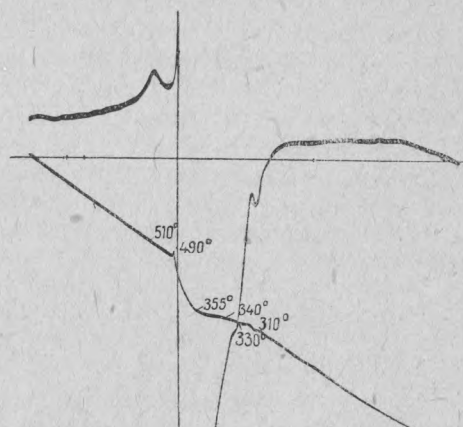


Фиг. 1.— Хлорплатинат аммония.

Есть основания думать, что мы имеем здесь дело с обычными равновесными соединениями. Наличие при относительно низких температурах экзотермических эффектов для *cis*-формы и соли Магнуса достаточно наглядно показывает их неравновесность. Это положение для данных соединений согласуется с су-



Фиг. 2.—Соль Пейроне: $\begin{matrix} \text{Cl} & & \text{NH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{NH}_3 \end{matrix}$



Фиг. 3.—Соль Рейзе: $\begin{matrix} \text{Cl} & & \text{NH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{NH}_3 & & \text{Cl} \end{matrix}$

ществующими химическими данными. Очень интересно, что именно полимер и *cis*-соединение оказываются термодинамически неустойчивыми.

Как видно из фигур, каждое из четырех веществ имеет своеобразную кривую нагревания. Хлорплатинат и *trans*-форма не имеют низкотемпературных экзотермик. Между собою они отличаются по температурам распада и наличием экзотермики у *trans*-соединения после его распада. *Cis*-форма и полимер (соль Магнуса) имеют низкотемпературные экзотермики, отличающие их от двух предыдущих соединений. Между собой они могут быть различены лишь количеством (у *cis*—три, у полимера—одна) этих экзотермик и их температурой. Поражает большое сходство обла-

сти разложения у обоих этих веществ. Все остановки на термограммах можно отнести к трем типам:

- 1) *cis*-остановки—экзотермические,
- 2) остановки разложения—эндотермические,
- 3) остановки для металлической платины—экзотермические.

Названия эти будут ясны из дальнейшего изложения.

Cis-остановки. Проф. Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын⁽²⁾ уже давно экспериментально установили, что при нагреве зеленой соли Магнуса происходит изомеризация в *trans*-мономер (270°). Этот процесс сопровождается выделением энергии. Близкая температура (290°) экзотермики на нашей кривой для того же соединения не оставляет сомнения в том, что мы имеем дело с тем же процессом.

Полное совпадение области разложения для соли Пейроне и Магнуса заставляет предполагать, что в обоих случаях мы имеем дело с разложением того же соединения, именно хлорида II основания Рейзе (*trans*-форма). Для проверки мы провели кривую нагревания *cis*-формы как раз до конца экзотермического эффекта. Содержимое тигля представило собой смесь металлической платины и бледножелтого вещества, заметно растворимого в горячей

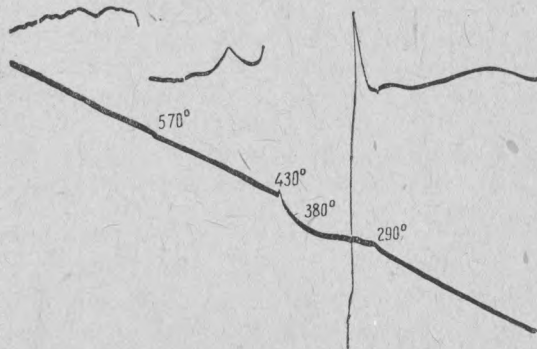
воде. По его высушиванию оно не дало реакции с крепкой серной кислотой, характерной для *cis*-формы. Несомненно мы здесь имеем *trans*-изомер соли Пейроне. Это было подтверждено и проф. И. И. Черняевым.

Отсюда и название *cis*-остановки: ею обладают вещества, имеющие это строение (зеленую соль Магнуса можно трактовать как *cis*-соединение) и переходящие в *trans*-форму. Окончательное выяснение вопроса, является ли *cis*-остановка признаком *cis*-строения или следствием возможности перехода в *trans*-форму,—дело будущего.

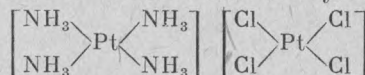
Заслуживает особого интереса полная воспроизводимость *cis*-остановки. Повторная кривая нагревания дала для соли Пейроне абсолютное совпадение температуры и характера остановок (три эффекта). Можно указать, что и для хорошо изученной каолиновой экзотермической остановки температура ее хорошо совпадает у ряда авторов (950°). Трехступенчатый переход из *cis*- в *trans*-форму пока еще не имеет иного объяснения кроме как в том, что здесь последовательно образуются какие-то промежуточные, вероятно очень мало стойкие, вещества; нами поставлены опыты по выяснению их природы.

Процесс изомеризации (переход *cis*-димера в *trans*-мономер) у зеленой соли Магнуса протекает, судя по термограмме, в одну стадию. Экспериментальное установление методом кривых нагревания избытка свободной энергии у *cis*-форм и полимеров будет специально обсуждено в другом месте.

Остановки разложения у соли Пейроне, Рейзе и Магнуса очень близки друг к другу. Предложенная выше трактовка *cis*-остановки легко объясняет это: разлагается одно и то же соединение, именно хлорид II основания Рейзе (*trans*). У последней соли даже на кривой записи показаний простой терморпары легко обнаружить три остановки: 315, 330 и 340—355°. Первые две остановки у соли Магнуса и Пейроне



Фиг. 4.—Зеленая соль Магнуса:



затушеваны экзотермическими процессами, но обнаруживаются дифференциальной термопарой. Третья же остановка у всех трех соединений одна и та же. Характер промежуточных продуктов распада еще не ясен.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что сразу после *cis*-остановки наступает разложение. Объяснение этому повидимому следующее. Нагрев уменьшает прочность связи внутри решетки, и наконец наступает момент, когда становятся возможны перегруппировки с выделением свободной энергии (*cis*-остановка). Но и во вновь образовавшемся *trans*-соединении прочность связи оказывается недостаточной и сразу же наступает разложение. Эта схема усложняется вероятно тем, что и перегруппировка в *trans*-форму частично протекает за счет полного распада (до металлической Pt) некоторого количества комплекса.

У хлорплатината аммония первая ступень распада начинается при 215° и заканчивается при 280°. Количество энергии, поглощаемое этим процессом, очень невелико, и эффект обнаруживается лишь на дифференциальной кривой; можно думать, что здесь отщепляется хлор. На термограмме заметен значительный перегрев твердого продукта (390°) в момент начала распада; затем температура понижается до 380°. Эта вторая стадия разложения до металлической платины требует большего количества энергии.

Две остановки для металлической платины—экзотермические и наблюдаются у соли Пейроне, Рейзе и Магнуса. Одна находится около 370—380°, другая около 490—510°. Последняя имеется также для хлорплатината аммония, первая же у него отсутствует по понятной причине: конец разложения хлорплатината по температуре совпал с первой остановкой, и поэтому платина выделяется сразу в более устойчивой форме.

Как видно из кривых нагревания, дифференциальная запись после разложения комплекса идет выше, чем до его разложения. Здесь проявляется большая теплопроводность металла. Остаток на фильтре после отмывания соли Рейзе, полученной из *cis*-соединения (см. выше), был передан для рентгеновского исследования В. Г. Кузнецову. На полученной им рентгенограмме Дебая обнаружены только сильно размытые линии платины, что, как известно, свидетельствует о наличии кристаллов очень малого размера, именно 10^{-6} см и меньше. Но тогда платиновые экзотермики суть образование более крупных агрегатов за счет мелких. Этот процесс, как известно, уменьшает поверхностную энергию, выделению какой и соответствует эта экзотермика. Таким образом избыток энергии у мелкодисперсной платины здесь показан экспериментально. Интересно, что взрывчатые платиновые металлы по Cohen'у⁽⁸⁾ взрывают при температуре кипения серы (445°) и ртути (360°). Определенная нами температура перехода (I стадия) лежит в пределах 370—380°. Физико-химический смысл второй остановки при 510° еще не ясен.

Таким образом попутно получен интересный результат для столь обычного катализатора, как мелкодисперсная платина, что открывает возможность изучения их методом кривых нагревания.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
7 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Е. Звягинцев, ЖРФХО, 58, 170 (1926). ² Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын, ЖРФХО, LI, 47—62 (1920). ³ А. А. Гринберг и Н. К. Пшеницын, Известия Платинового ин-та, 156—172. ⁴ А. А. Гринберг и Б. В. Птицын, Изв. Ин-та платины и др. благ. металлов, вып. 9, 73—90 (1932). ⁵ К. Г. Куманин, Журнал прикл. химии, 8, 177. ⁶ А. В. Николаев, Тр. II совещания по экспер. мин. и петрографии, Изв. Академии Наук СССР, 79—88 (1937). ⁷ Л. А. Чугаев, О химическом строении комплексных соединений, 39 (1910). ⁸ E. Cohen u. Th. Strengers, ZS. f. phys. Chem., 61, 6, 698—752.