

Академии Наук, явилась возможность значительно расширить область намеченных исследований <sup>2)</sup>, к чему мы ныне и прилагаем все наши усилия.

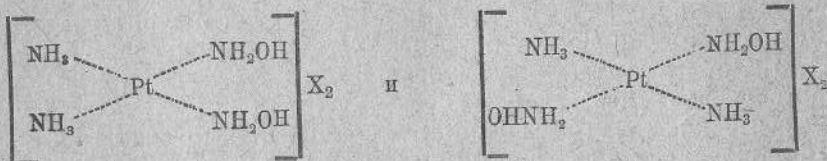
## I. О гидразиновых соединениях платины.

Л. А. Чугаева и М. С. Григорьевой.

Между тем как платиново-аммиачные соединения и их органические аналоги (дериваты органических аминов, сульфидов и т. п.) неоднократно были предметом сравнительно подробного изучения, до сего времени еще очень мало было известно о комплексных соединениях, образуемых солями платины с неорганическими аналогами и дериватами аммиака ( $N_2H_4$ ,  $NH_2OH$ ,  $NH_2SO_3H$  и т. п.).

Наши сведения в этой области почти исчерпываются двумя работами, из которых в одной, появившейся около тридцати лет тому назад, Лоссен <sup>3)</sup> и Александер <sup>4)</sup> дают краткие сведения об открытых ими гидроксиламиновых соединениях платины; в другой, опубликованной совсем недавно Кирмрейтер <sup>5)</sup> сообщает о ряде соединений, образуемых аминосульфоновой кислотой  $NH_2SO_3H$  с солями  $PtX_2$ .

Между тем изучение подобного рода соединений представляет значительный интерес. С одной стороны, здесь можно ожидать появления новых случаев изомерии таких типов, которые до сих пор наблюдались только у комплексов, содержащих тот или иной органический компонент в своем составе. Таковы изомерные соединения типа солей первого основания Рейзе, напр.:



<sup>1)</sup> Предварительные сообщения о некоторых наших исследованиях были также опубликованы в протоколах засед. Р. Х. С. в Известиях Париж. Акад. Наук, в Berliner Berichte, в Journal of the Chemical Society, в Zeitschrift für anorg. Chemie и др. изданиях.

<sup>2)</sup> К сожалению, на продуктивности лабораторной работы сильнеешим образом отражается отсутствие газа, ограниченный отпуск электрической энергии, недостаток во многих реагентах и приборах и много других неблагоприятных обстоятельств.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 160, 242.

<sup>4)</sup> Lieb. Ann. 246, 239 (1889).

<sup>5)</sup> Ber. 44, 3115 (1911).

С другой стороны, благодаря существенному различию между аммиаком и его неорганическими дериватами, мы получаем возможность в широких пределах варьировать соотношение между природой компонентов, принимающих участие в образовании комплексной молекулы, ставить процесс комплексообразования в специальные, так сказать элективные условия. А это, в свою очередь, позволяет нам надеяться раскрыть новые черты, интересные и важные для характеристики комплексных соединений, как с точки зрения их структуры, так и с точки зрения их реакционной способности. В самом деле, уже из только что цитированных работ Лоссена, Александра и Кирмрейтера, несмотря на некоторую отрывочность и неполноту данных, приводимых этими авторами, можно усмотреть, что замена аммиака в платиновых комплексах молекулами гидросиламина и аминосульфоновой кислоты оказывает сильное влияние на химическую природу этих комплексов. Так по Александру комплексное основание  $Pt\ 4(NH_2OH)(OH)_2$ , будучи во многих отношениях аналогом I основания Рейзе, в то же время резко отличается от этого последнего, нерастворимостью в воде и отсутствием щелочных свойств. В работе Кирмрейтера обращает на себя внимание значительное ослабление связи между Pt и азотом, обусловленное заменой аммиака аминосульфоновой кислотой. Кроме того Кирмрейтер показал, что под влиянием сульфогруппы, водород, связанный с азотом, приобретает способность весьма легко замещаться платиной. Такое замещение происходит уже при действии щелочи на соли  $[Pt\ Cl_2(NH_2 - SO_3)_2] Me_2$  и приводит к образованию нового ряда соединений, отвечающих общей формуле  $[Pt\ Cl_2(NH - SO_3)_2] Me_4$ :



Руководясь только что приведенными соображениями, мы приняли исследование платиновых соединений гидразина, о которых мы не нашли каких либо указаний в литературе.

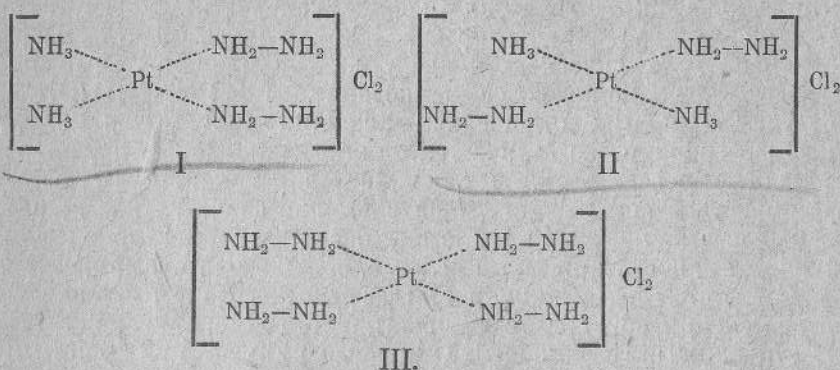
Известно, что, в качестве энергичного восстановителя, гидразин с величайшей легкостью редуцирует соединения платины до металла. Прибавление свободного гидразина к раствору хлороплатината или хлороплатинита влечет за собой немедленное выпадение платиновой черни, и реакция заканчивается в короткое время. На этом свойстве гидразина основано применение его в анализе<sup>1)</sup>, для количественного выделения платины из растворов, ее содержащих. При таких условиях, понятно, оставалось мало надежды на возможность изолировать

<sup>1)</sup> Jannasch und Stephan, Ber 37, 1930.

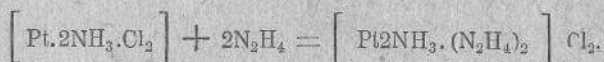
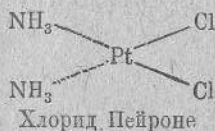
гидразиновые соединения платины, и даже самая способность их к существованию при «обыкновенных» условиях могла казаться сомнительной.

Опыт показал однако, что получение этих соединений не представляет особенных трудностей, если только позаботиться о том, чтобы реакция протекала, по возможности, в отсутствии воды или по крайней мере при малом содержании ее в растворе.

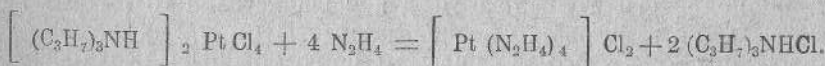
В настоящей статье мы прежде всего опишем получение, свойства и химические превращения солей, отвечающих трем комплексным основаниям, аналогичным по своему составу I основанию Рейзе. Строение их, как мы увидим ниже, может быть представлено следующими координационными формулами:



Соединения I и II получаются при действии гидразин-гидрата соответственно на хлорид Шейроне и на хлорид II основания Рейзе:

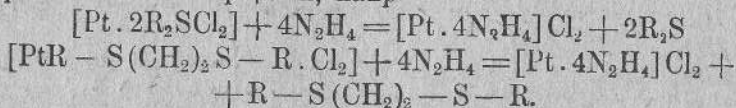


Соединение, отвечающее формуле III, было получено двумя различными путями, а именно действием гидразин-гидрата на хлороплатинит трипропиламмония по способу, недавно предложенному одним из нас <sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Л. А. Чугаев, С. Р. 159, 188 (1914).

или же на комплексные соединения хлористой платины с тиоэфирами и с дитиоэфирами, напр.



При этом тиоэфиры начисто вытесняются гидразином.

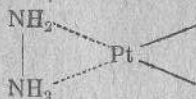
Во всех трех соединениях (I, II и III) оба атома хлора легко подвижны, имеют характер ионов.

Из сказанного непосредственно следует принадлежность этих соединений к тому же самому координационному типу  $[\text{PtA}_4] \text{X}_2$ , к которому относятся и соли I основания Рейзе  $[\text{Pt}4\text{NH}_3] \text{X}_2$ .

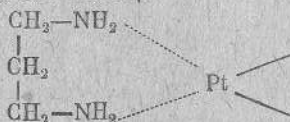
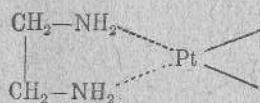
Т. обр. мы имеем здесь соли оснований, которым отвечают двухвалентные комплексные катионы  $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{++}$  (2 изомера) и  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{++}$ .

Далее необходимо отметить в качестве общей черты, характеризующей все только что приводимые соединения, что в них молекула гидразина повсюду занимает только одно координационное место, иными словами каждая молекула  $\text{NH}_2-\text{NH}_2$  только одним из двух атомов (азота) связана с платиной. В этом отношении гидразин приближается к аммиаку и в тоже время обнаруживает резкое отличие от органических 1, 2 и 1, 3 диаминов, напр. от этилендиамина, триметилендиамина и пр., молекулы которых, как известно, всегда занимают по 2 координационных места, и след. обеими  $\text{NH}_2$  группами присоединяются к атому платины.

Такое своеобразное отношение гидразина, по всей вероятности, объясняется стереохимическими условиями, возникающими при образовании комплексных соединений кольчатого строения <sup>1)</sup>. Если бы молекуле гидразина отвечала двойная координационная емкость, то соединаясь с атомом Pt



он должен бы был дать начало неустойчивому трехчленному кольцу, тенденция к образованию которого слабо выражена. Наоборот, в случае 1, 2 и 1, 3 диаминов мы имеем дело с образованием более стойких 5 и 6 членных колец:



а потому и понятно, что молекулы этих диаминов стремятся занять по два координационных места.

<sup>1)</sup> Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений. Москва 1906 г.

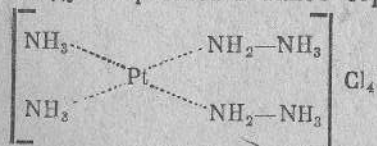
Отсюда однако вовсе не следует, чтобы образование соединений, в которых молекуле гидразина принадлежала бы координационная емкость 2, было совершенно невозможным.

В дальнейшем как раз будет идти речь об одном соединении, которое, быть может, должно быть отнесено в эту именно категорию.

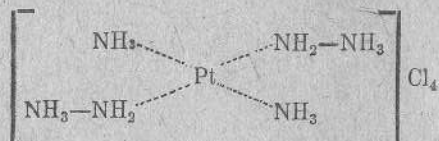
Смешанные соединения, отвечающие формулам I и II и содержащие одновременно аммиак и гидразин в своем составе, представляют первый случай изомерии (стереоизомерии по Вернеру) у чисто-неорганических комплексов типа  $[Pt.2a.2A]X_2$ . Принятые нами стереохимические конфигурации этих соединений вытекают прежде всего из самого способа их образования, если только допустить, что присоединение гидразина к солям Пейроне и II-го основания Рейзе протекает нормальным путем и не сопровождается какими либо перегруппировками.

Подтверждение этого вывода было получено нами при изучении действия на оба изомера соляной кислоты. На этой реакции, течение которой представляет некоторые любопытные аномалии, стоящие в связи с индивидуальными особенностями гидразина, необходимо остановиться несколько подробнее. Если в водному раствору соединения  $[Pt.2NH_3.(N_2H_4)_2]Cl_2$ , отвечающего соли Пейроне, след. обладающего конфигурацией *цис*, прибавить соляной кислоты, то немедленно выпадает обильный кристаллический осадок состава  $[Pt.2NH_3.(N_2H_4)_2]Cl_2. 2HCl$ . Совершенно аналогичным образом относится к соляной кислоте изомерное соединение, отвечающее соли II основания Рейзе. Образующийся в этом случае продукт обладает тем же составом  $Pt.2NH_3.(N_2H_4)_2Cl_2. 2HCl$ , как и предыдущий. Таким образом изомерным телам состава  $[Pt.2NH_3.(N_2H_4)_2]Cl_2$  отвечают два продукта присоединения соляной кислоты, которые также изомерны между собой. Образование этих продуктов делается совершенно понятным, если только вспомнить, что в наших плато-гидразиновых соединениях каждая молекула  $N_2H_4$  занимает только одно координационное место. При этом одна из двух амидных групп — та, которая не связана с платиной, остается свободной, а потому естественно ждать, что она не утратит способности к самостоятельному проявлению тех химических функций, которые ей свойственны в молекуле свободного гидразина. В данном случае она и проявляет одну из таких функций — способность присоединять водород с переходом в «аммонийное» состояние.

С этой точки зрения нашим продуктам присоединения следует приписать такое строение:



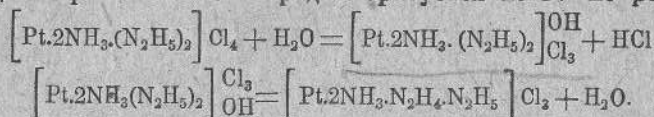
IV



V

Другими словами, их можно рассматривать, как хлористые соли изомерных оснований  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2](\text{OH})_4$ .

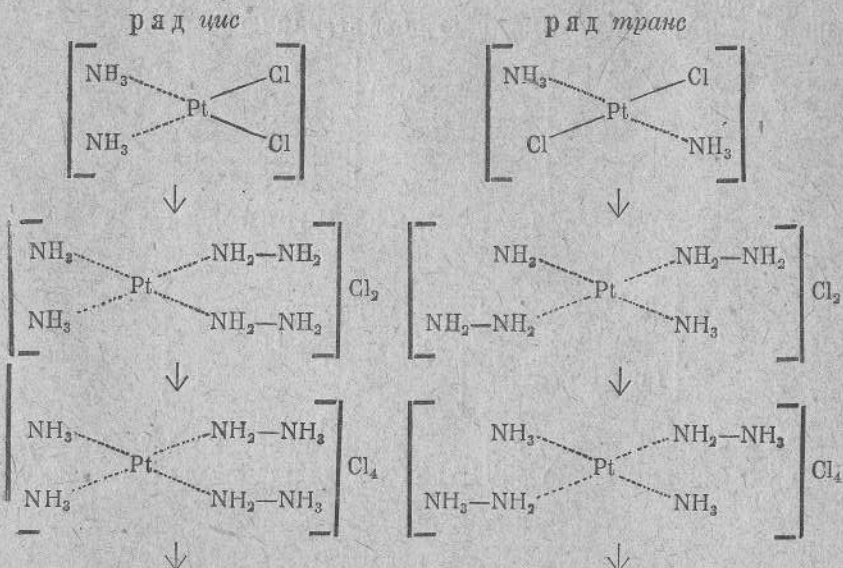
Такой вывод хорошо вяжется со всеми известными свойствами соединений IV и V. Необходимо только отметить, что в водном растворе они сильно гидролизованы. На это указывает и кислая реакция их растворов и состав хлороплатинита, полученного из *cis* соединения (IV):  $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_5]_2(\text{PtCl}_4)_3$ . Этот хлороплатинит очевидно отвечает основанию  $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_5](\text{OH})_3$ , хлорид которого в свою очередь образуется из IV по реакции:



Следует отметить, что изомерные продукты присоединения оба отличаются несравненно более высокой степенью прочности, нежели исходные хлориды  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3] \text{Cl}_2$  и в противоположность этим последним могут быть сохраняемы в течение долгого времени без видимого изменения.

При более энергичном воздействии соляной кислоты на хлориды IV и V из первого получается практически нацело соль Пейроне, тогда как соединение V, принадлежащее к *trans* ряду, дает в качестве единственного продукта реакции (кроме  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ )—хлорид II основания Рейзе.

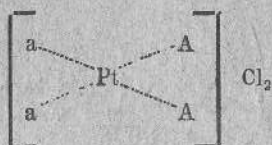
Таким образом мы возвращаемся к исходным веществам. Следовательно формулы строения, приданные нами соединениям I, II, IV и V, в равной мере подтверждаются как реакциями их образования (синтетическими), так и реакциями разложения (аналитическими).



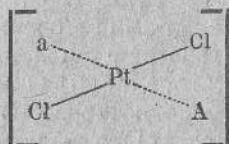


В только что рассмотренных реакциях еще один пункт заслуживает особого внимания.

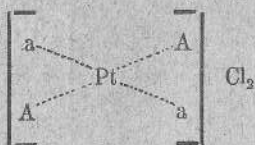
Исследованиями Йоргенсена <sup>1)</sup> на многих примерах установлено, что при действии соляной кислоты (или высокой температуры) на смешанные соединения ряда *цис* (мы пользуемся для их формулировки схемами Вернера)



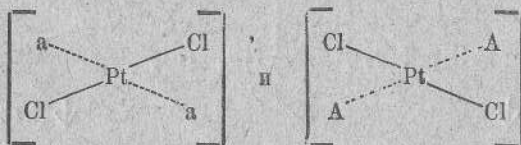
(*a*—аммиак или органический амин, напр. этиламин, *A*—какой либо другой амин, напр. пиридин), всегда получается смешанное же соединение общей формулы



Наоборот, когда подобной же обработке подвергаются смешанные соединения, имеющие конфигурацию *транс*:



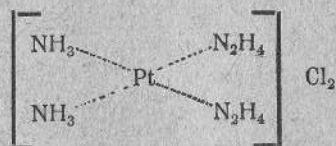
то реакция приводит к образованию смеси двух различных продуктов:



Вообще же можно сказать, что отщепление двух молекул *A* из соединений типа  $[\text{Pt}4\text{A}]\text{X}_2$  всегда происходит в положении *транс*, а не *цис*.

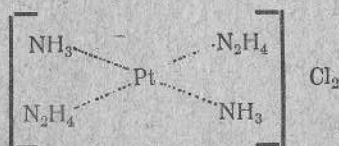
<sup>1)</sup> S. M. Jørgensen, Journ. prakt. Chem. 33, 489 (1886).

Расщепление молекулы



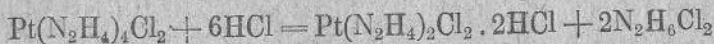
соляной кислотой стоит в очевидном противоречии с этими правильностями, т. к. во первых здесь не получается смешанного соединения, а во вторых образующийся продукт отвечает конфигурации *cis*.

Что касается до соединения



то его расщепление в меньшей степени отклоняется от нормы, т. е. здесь образуется один из продуктов, предвидимых теорией, именно имеющий конфигурацию *транс*. Некоторая аномалия заключается лишь в том, что другой возможный по теории продукт вообще не получается в заметных количествах. В обоих случаях отщепляется только гидразин, но не аммиак. Последнее обстоятельство делает понятным и ход расщепления веществ I (IV). Очевидно, связь между гидразином и платиной много слабее, чем между платиной и аммиаком, а потому несмотря на имеющуюся тенденцию к отщеплению в порядке *транс*, при гидразине неустойчивость его связи, оказывает доминирующее влияние на ход реакции.

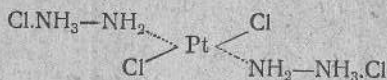
Обратимся теперь к хлориду  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$ . При действии на него соляной кислоты, повидимому, также в первую стадию реакции получают продукты присоединения, но изолировать их до сих пор не удалось, т. к. процесс быстро идет дальше. В результате получается соединение, окрашенное в бледно-желтый цвет и отвечающее составу  $\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Т. обр. процесс его образования:



сопровождается отщеплением двух молекул гидразина и одновременным присоединением 2 мол. хлористого водорода. Мы должны следовательно принять, что здесь накладываются друг на друга две реакции: присоединение по всей вероятности 4 молекул HCl и затем отщепление 2 молекул гидразина. В результате получается соединение, аналогичное хлориду II осн. Рейзе, но с присоединением 2 мол. HCl.

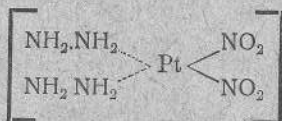


Если допустить, что в данном случае отщепление гидразина протекает нормально, то окончательному продукту реакции должно принадлежать строение:

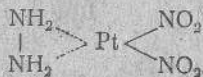


Недостаток материала до сих пор не позволил еще нам подробнее исследовать свойства и превращения этого интересного соединения.

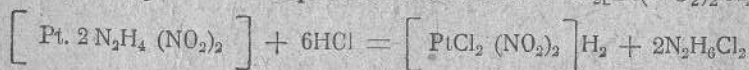
Весьма интересные результаты были получены при действии гидразина на платонитрит калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ . Эта реакция, которая может быть с успехом проведена и в водном растворе, дает начало образованию бесцветного кристаллического соединения  $\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_2)_2$ , весьма характерного по внешнему виду и трудно растворимого в воде. И по составу и по свойствам соединение это должно быть отнесено в число неэлектролитов, при чем на основании условий его образования и присущих ему превращений, ему следует приписать строение *cis* динитро-дигидразиноплатины



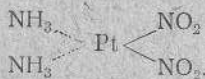
При действии на него кислот (кроме соляной), напр. серной или уксусной, образуется новое вещество почти нерастворимое в воде и также бесцветное, но отвечающее иному составу:  $\text{PtN}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ . Образование этого последнего соединения тоже сопровождается отщеплением 1 молекулы гидразина. Возможно, что здесь мы имеем дело с первым представителем таких гидразиновых комплексов платины, в которых молекуле гидразина принадлежит не одно, а два координационных места и которым следовательно надо приписать циклическое строение:



Если на *cis* динитро-дигидразиноплатину действовать соляной кислотой, то происходит отщепление сразу обеих молекул гидразина с образованием кислоты  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ :

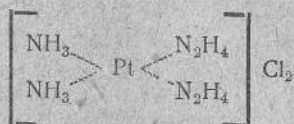


В этой кислоте обе нитро-группы находятся в положении *cis*, т. к. аммиак при действии на нее дает *cis* динитро-диамминплатину



Отсюда следует заключить, что и в исходном соединении  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_2)_2]$  нитрогруппы занимают положение *cis*, что и выражено в вышеприведенной формуле, которую мы приписали этому веществу.

### Экспериментальная часть.



#### Плато-Цис-ди-аммин-ди-гидразин-хлорид.

Для получения этого соединения 1 грамм хлорида Пейроне растирают с 2 куб. сант. гидразин-гидрата. Присоединение гидразина совершается очень быстро и сопровождается самонагреванием смеси. К образовавшейся густой жидкости, обыкновенно лишь слабо окрашенной в сероватый цвет, без промедления (иначе наступает выделение платины) приливают большой избыток (около 10 объемов) 95% спирта. При этом выделяется маслянистый слой, при растирании палочкой через несколько минут застывающий в почти бесцветную кристаллическую массу. Последнюю несколько раз промывают на фильтре абсолютным спиртом, затем чистым эфиром и сушат в пустоте над фосфорным ангидридом. Анализ приготовленного таким образом препарата, дал такие результаты:

Навеска 0,1055 гр. : 0,0563 гр. Pt. Навеска 0,1243 гр. : 25,7 куб. сант. N (18°, 754 мм.)

$\left[ \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \right] \text{Cl}_2$  Вычисл. % Pt 53,57. N 23,07

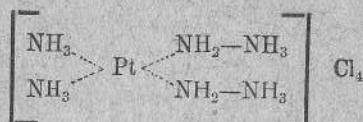
Найдено % > 53,36. > 23,57

Соединение это представляет белую кристаллическую массу, состоящую из мелких призмочек, чрезвычайно легко растворимую в воде, но почти не растворимую в других растворителях, по крайней мере в наиболее употребительных. Из концентрированного водного раствора вещество вновь может быть выделено с помощью спирта. В твердом состоянии оно может быть сохранено без изменения в течение нескольких дней, но затем уже при обыкновенной температуре постепенно разлагается с выделением платиновой черни. В водном растворе разложение начинается уже через 15—20 минут спустя после приготовления, еще скорее после прибавления щелочи, а при нагревании—почти моментально. Подобно хлористой соли, большинство других солей основания  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{OH})_2$  по-

б. ч. отличаются легкой растворимостью в воде. Несколько труднее растворима иодистая соль  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{J}_2$ . Она осаждается из крепких растворов хлорида иодистым калием и может быть получена при кристаллизации из горячей воды в довольно крупных кристаллах.

Хлороплатинит  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{PtCl}_4$  выделяется при действии  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  на раствор хлористой соли в виде зеленоватого кристаллического осадка, легко изменяющегося при хранении.

Дихлоргидрат.



осаждается от прибавления соляной кислоты в раствору хлористой соли  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ , в виде белой мелко кристаллической массы, довольно трудно растворимой в воде. Для анализа вещество было промыто спиртом, эфиром и высушено над фосфорным ангидридом.

Навеска 0,0687 гр.: 0,0302 гр. Pt. Навеска 0,1161 гр.: 19,55 куб. сант. N (18,9°, 753 мм.).

Pt	$(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2$	$\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$	Вычисл. %	Pt	44,66	N	19,22
			Найдено %		43,96		19,09

Дихлоргидрат, по сравнению с исходной хлористой солью, отличается значительно большей степенью прочности и может быть сохранен без изменения в течение нескольких месяцев. При действии рассчитанного количества едкого натра обратно получается хлористая соль  $[\text{Pt}2\text{NH}_3, 2(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{Cl}_2$ .

Из водного раствора *in vacuo* дихлоргидрата  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  осаждает хлороплатинит состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{N}_2\text{H}_5}]_2 (\text{PtCl}_4)_3$  в виде мелких призматических кристаллов фиолетово-розового цвета с буроватым оттенком. Для анализа вещество, промытое холодной водой, в которой оно мало растворимо, было высушено над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

I Навеска 0,0999 гр.: 0,0609 гр. Pt. II Навеска 0,1300 гр.: 0,0796 гр. Pt. I Навеска 0,1070 гр.: 10,1 куб. сант. N (21,2°, 761,5 мм.). II Навеска 0,1166 гр.: 11,2 куб. сант. N (23°, 758 мм.). Навеска 0,1312 гр.: 0,0354 гр. Cl (опред. титрованием).

$[(\text{NH}_3)_2\text{Pt} \frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{N}_2\text{H}_5}]_2 (\text{PtCl}_4)_3$	Вычислено %	Pt	61,08	N	10,53	Cl	26,62
	Найдено %		I 60,96	I 10,71			27,01
			II 61,23	II 10,74			

При нагревании *cis* диамина-дигидразин-хлорида или его дихлоргидрата с избытком соляной кислоты (1 об'ем HCl уд. веса 1,19 на 1 об'ем воды) первоначально бесцветная кристаллическая масса желтеет и реакция заканчивается в течение нескольких минут (аналогичная реакция с хлоридом I основания Рейзе [Pt4NH3]Cl2 требует нагревания с HCl в течение многих часов).

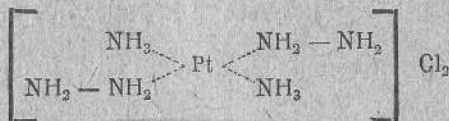
Отделенный фильтрованием осадок, промытый водой дал фильтрат, из которого от прибавления избытка соляной кислоты выделяется большое количество кристаллического осадка, по всем признакам (крист. форме, способности редуцировать Феллингову жидкость, давать бензалазин и т. д.) оказавшегося хлористоводородным гидразином. Оставшийся на фильтре продукт, окрашенный в резкожелтый цвет, перекристаллизованный из горячей воды, и высушенный до постоянного веса дал при анализе результаты, отвечающие формуле Pt2NH3. Cl2.

I Навеска 0,1066 гр.: 0,0690 гр. Pt. II 0,1202 гр.: 0,0783 гр. Pt. Навеска 0,1129 гр.: 9,55 куб. сант. N (18°, 759 мм.).

[ Pt 2 NH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Вычислено	%	Pt.	65,06	N	9,33
	Найдено	%	" I	64,72	"	9,70
			" II	65,14		

Вещество это могло быть без труда идентифицировано с хлоридом Пейроне, ибо с одной стороны дает характерную реакцию с крепкой серной кислотой<sup>1)</sup>, а с другой при нагревании с избытком аммиака нацело переходит в раствор, образуя соль I основания Рейзе, из которой K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> осаждает зеленую соль Магнаса.

#### Плато-транс-диамина-дигидразин-хлорид.



Получается из гидразин-гидрата и хлорида II-го основания Рейзе совершенно таким же образом, как и описанный выше изомерный хлорид *cis*-ряда. Только в данном случае при прибавлении спирта продукт реакции сразу выпадает в кристаллическом состоянии.

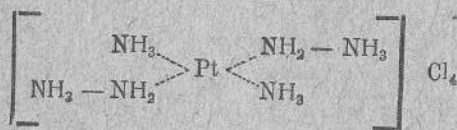
Навеска 0,0660 гр.: 0,0353 гр. Pt. I Навеска 0,1080 гр.: 21,7 куб. сант N (20,1°, 767 мм.). II Навеска 0,1083 гр.: 21,55 куб. сант. N (19°, 757,5 мм.).

[ Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	Вычислено	%	Pt	53,57	N	23,07.
	Найдено	%	" I	53,48	"	23,00.
			" II			22,71.

<sup>1)</sup> Л. А. Чугаев. Ж. Р. Х. О. 47, 219 (1915).

Вещество кристаллизуется в мелких бесцветных игольчатках, в воде легко растворяется, но заметно меньше, чем изомерное цис—соединение. Подобно последнему из крепких растворов осаждается подистым калием с образованием  $[\text{Pt}2\text{NH}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]_2\text{J}_2$ . С  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  образует трудно растворимый хлороплатинит, окрашенный в розовый цвет, но быстро темнеющий от разложения.

Соляная кислота действует на транс-хлорид совершенно также, как на цис-модификацию с образованием трудно растворимого бесцветного дихлоргидрата.

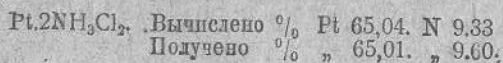


Навеска 0,0999 гр.: 0,0448 Pt. Навеска 0,1152 гр.: 19,2 куб. сант. N (18,5°, 756,5 мм.). Навеска 0,1340 гр.: 0,1773 гр. Ag Cl.



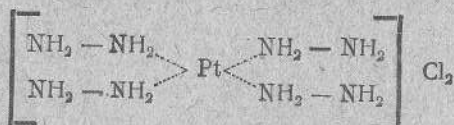
Расщепление дихлоргидрата транс-ряда происходит уже при простом кипячении его с водой без прибавки HCl, следовательно значительно легче, чем соответствующая реакция с cis изомером. Что продуктом этого процесса является хлорид II основания Рейзе, вытекает из аналитических данных:

Навеска 0,1006 гр.: 0,0654 гр. Pt. Навеска 0,1269 гр.: 10,6 куб. сант. N (21°, 771,5 мм.).



а также из отношения его к крепкой серной кислоте и к другим реагентам.

### Плато-тетра-гидразин-хлорид.



Раствор 1 гр. хлороплатинита трипропиламмония встряхивают с 2-2,5 куб. сант. гидразингидрата до исчезновения выделяющегося в первый момент розового кристаллического осадка, если нужно при осторожном нагревании, затем прибавляется абсолютного спирта, отфильтровывается выпавший осадок с помощью

насоса и промывают его спиртом и эфиром. Образующийся при этом хлористый трипропиламмоний, а также избыток гидразина остается в растворе, а осадок представляет чистый хлорид тетрагидразинового соединения.

Навеска 0,1304 гр. : 0,0640 гр. Pt. Навеска 0,1165 гр. : 29,4 куб. сант. N (20,5°, 755 мм.). Навеска 0,1236 гр. : 0,0932 гр. Ag Cl.

Pt (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Вычислено	Pt 49,51	N <sub>2</sub> 28,42	Cl 18,00
	Получено	" 49,08	" 28,46	" 18,60.

То же самое соединение, как уже было упомянуто выше, может быть получено при действии гидразина на комплексные соединения, образуемые Pt Cl<sub>2</sub> с органическими сульфидами Pt<sub>2</sub>R<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub> и Pt (R—S. (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—S—R) Cl<sub>2</sub>. Так при очень осторожном нагревании 1 гр. соединения Pt (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> S—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—S C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>) Cl<sub>2</sub> с несколькими куб. сант. гидразин-гидрата, сначала вещество переходит в раствор, затем жидкость мутится от выделяющегося дисульфида. Хлорид Pt (N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub> и в этом случае может быть осажден и получен в твердом состоянии прибавлением избытка абсолютного спирта.

Навеска 0,0984 гр. : 0,0490 гр. Pt.

Pt (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Вычислено	% Pt: 49,51
	Найдено	% " 49,79.

Полученное тем или другим способом вещество представляет бесцветные микроскопические иглы или призмы. От следов выделившейся платины оно впрочем может быть обращено в сероватый цвет. В воде очень легко растворимо, но нерастворимо в спирте и эфире. В сухом состоянии вещество постоянно лишь в течение нескольких дней, а затем начинает разлагаться с выделением платины. Еще скорее разложение происходит в растворе, а в присутствии щелочи—почти моментально.

В свежее приготовленном растворе хлористой соли K<sub>2</sub> Pt Cl<sub>4</sub> осаждает трудно растворимый хлороплатинит мисс-красного цвета.

В крепких растворах дает также осадок иодистый калий, образуя сравнительно трудно растворимый иодид Pt (N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> J<sub>2</sub> в виде шелковистых иголок.

Навеска (высушенного над P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> вещества) 0,1010 гр. дала 0,0343 гр. Pt. Навеска 0,1129 гр. : 18,8 куб. сант. N (17,5°, 759,5 мм.).

Pt (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> J <sub>2</sub>	Вычислено	% Pt. 33,82	N 19,40
	Найдено	% " 33,96	" 19,18.

Большинство других солей комплексного основания [Pt (N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (OH)<sub>2</sub> весьма легко растворимы в воде.

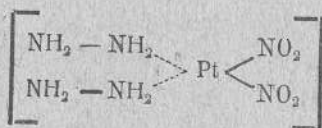
К раствору 1 грамма хлористой соли (Pt (N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> Cl)<sub>2</sub> было прибавлено несколько капель крепкой соляной кислоты. При этом наблюдалось выпадение белого, повидимому, кристаллического осадка.

ского осадка, который однако быстро исчезал. Вместе с тем раствор окрашивался в бледно-желтый цвет. От прибавления равного объема крепкой соляной кислоты (удельн. веса 1,19) из раствора выпало большое количество пластинчатых кристаллов, окрашенных в соломенно-желтый цвет. Перекристаллизованное из возможно меньшего количества горячей воды, в которой оно легко растворимо, и высушенное посредством отжима под прессом вещество дало при анализе результаты, довольно близко отвечающие формуле  $Pt(N_2H_4)_2 Cl_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ :

I Навеска 0,0995 гр.: 0,0444 гр. Pt. II Навеска 0,1045 гр.: 0,0465 гр. Pt.  
 III Навеска 0,1060 гр.: 0,0472 гр. Pt. Навеска 0,1013 гр.: 11,75 куб. сант.  
 N (21,5°, 765 мм). Навеска 0,1060 гр.: 0,1373 гр. Ag Cl.

$Pt(N_2H_4)_2 Cl_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ . Вычислено % Pt 44,64. N 12,79 Cl 32,30.  
 Получено % " 144,62 " 13,13 " 32,03.  
 II 44,49  
 III 44,55

### Cis динитро-дигидразин-платина.



2 гр. платонитрита калия были растворены при нагревании в 15 куб. с. воды и к охлажденному раствору прибавлено 2 куб. гидразин-гидрата. При этом сейчас же начинается выпадение бесцветного крупно-кристаллического осадка, количество которого скоро перестает увеличиваться. Отфильтрованный и промытый холодной водой он уже достаточно чист. Его можно для дальнейшей очистки еще осторожно перекристаллизовать из горячей воды. Выход 1,5 грамма.

Навеска 0,0971 гр.: 0,0539 гр. Pt  
 " 0,1029 " : 0,0570 " "  
 " 0,0996 " : 20,55 куб. с. N (20°, 767 мм.).

$[Pt(N_2H_4)_2(NO_2)_2]$  Вычислено в % Pt: 55,58 N: 23,91  
 Найдено . % " 55,50,55,39 " 23,71.

Вещество представляет бесцветные кристаллики с перламутровым блеском, трудно растворимые в холодной воде. При нагревании оно взрывает. При хранении через несколько дней начинает сереть, но разложение наступает заметно медленнее нежели у других описанных выше платиновых соединений, содержащих гидразин (кроме продуктов присоединения кислот).

Если предыдущее соединение облить водой и по каплям добавлять разбавленной серной, азотной или уксусной кислоты,

то кристаллы сейчас же утрачивают свой блеск, делаются матовыми, и постепенно исчезают, а вместе с тем начинает выделяться аморфный осадок, внешний вид которого не зависит от природы взятой кислоты.

Анализ этого осадка, высушенного в эксикаторе над серной кислотой, дал такие результаты. (Препарат получен с помощью серной кислоты).

Навеска	0,1012	гр.:	0,0619	гр. Pt
"	0,0988	"	: 15,55	куб. с. N (20°, 745 мм.).
"	0,1012	"	: 15,7	" " (23°, 754 мм.).
Pt. N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Вычислено	%	Pt: 61,15 N 17,54
		Получено	%	: 61,16 " 17,55; 17,25.

Близкие цифры получились и при анализе препаратов, приготовленных при помощи других кислот.

Если одно из соединений Pt (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>\* или Pt N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> обработать крепкой соляной кислотой, нагрев до кипения, то все переходит в раствор, который окрашивается в желтый цвет, при чем заметно выделение газа.

От прибавления к полученной жидкости хлорида I основания Рейзе выпадает обильный кристаллический осадок, состоящий из красивых иголочек оранжевого цвета.

Анализ их дал следующие результаты:

Навеска	0,1005	гр.:	0,0631	гр. Pt
"	0,1022	"	: 12,05	куб. с. N(20,9°, 756 мм.)
"	0,1056	"	: 0,0665	гр. Pt
"	0,1040	"	: 12,3	куб. с. N(23°, 768 мм.).

(Первые два анализа относятся к продукту, полученному из Pt (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, последние — к продукту из Pt N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . Pt (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Вычислено	%	Pt: 62,83 N: 13,52
Cl <sub>2</sub>		Получено	%	: 62,78, " : 13,34
				62,97 " : 13,61.

Кристаллическое соединение, совершенно идентичное с предыдущим по всем признакам, было получено в контрольном опыте при сливании растворов хлорида первого основания Рейзе и [Pt (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] K<sub>2</sub>. Анализ:

Навеска 0,1048 гр. : 0,0659 гр. Pt, что отвечает содержанию Pt 62,88 %.

## II. О гидроксиламиновых соединениях платины.

Л. А. Чугаева и И. И. Черняева.

Соединения, содержащие одновременно платину и гидроксиламин в своем составе, были открыты около 30 лет тому назад Лоссеном <sup>1)</sup> и вслед затем более подробно исследованы его учеником Александром.

<sup>1)</sup> Lieb Ann. 160, 242.

<sup>2)</sup> Lieb Ann. 246, 239. (1888).

<sup>3)</sup> Lieb Ann. 311, 120. (1900).