

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 ₂ H ₄ . (NO ₂) ₂		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 (N₂H₄)₂ (NO₂)₂* или Pt N₂H₄ (NO₂)₂ 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 ₂ H ₄) ₂ (NO ₂) ₂ , последние — к продукту из Pt N ₂ H ₄ (NO ₂) ₂).				
Pt (NH ₃) ₄ . Pt (NO ₂) ₂		Вычислено	%	Pt: 62,83 N: 13,52
Cl ₂		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 (NO₂)₂ Cl₂] K₂. 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 ¹⁾ и вслед затем более подробно исследованы его учеником Александром.

¹⁾ Lieb Ann. 160, 242.

²⁾ Lieb Ann. 246, 239. (1888).

³⁾ Lieb Ann. 311, 120. (1900).

Много лет спустя, сюда, относящиеся соединения были вновь описаны Уленгутом, не знавшим о работах своих предшественников, но его опыты не прибавили почти ничего нового к тому, что уже было ранее установлено Лоссеном и Александером.

Названными исследователями было показано, что гидроксилламин, подобно аммиаку, способен, сочетаясь с солями двухвалентной платины PtX_2 , образовать комплексные соединения, и что по составу и по многим свойствам соединения эти аналогичны давно известным платиникам.

При действии свободного гидроксилламина на хлороплатинит калия получается бесцветная хлористая соль $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$, аналогичная соли первого основания Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$, подобно этой последней, при обменном разложении с хлороплатинитом калия дающая аналог зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_2OH)_4]PtCl_4$, окрашенный в сиреневый цвет, а при нагревании с соляной кислотой теряющая половину своего гидроксилламина и переходящая в оранжево-желтое соединение $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, аналогичное хлориду II основания Рейзе. В свою очередь оранжевый хлорид при известных условиях присоединяет 2 мол. аммиака, образуя бесцветное соединение смешанного типа $[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_4$, с K_2PtCl_4 выделяющее зеленый осадок хлороплатинита $[Pt\begin{smallmatrix} 2NH_2 \\ (NH_2OH)_2 \end{smallmatrix}]PtCl_4$.

Приведенные наблюдения, которыми в сущности исчерпывается почти все известное об интересующих нас соединениях, свидетельствуют о том, что в этих соединениях гидроксилламин играет роль, весьма близкую к роли аммиака. При всем том, присутствие гидроксилламина накладывает и свою собственную при том довольно резкую печать на некоторые свойства образуемых ими комплексов. Особенно бросается в глаза почти полная нерастворимость свободного основания $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ в воде и отсутствие у него щелочных свойств, признаки резко отличающие это соединение от I основания Рейзе $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, к которому оно столь близко по составу и многим превращениям.

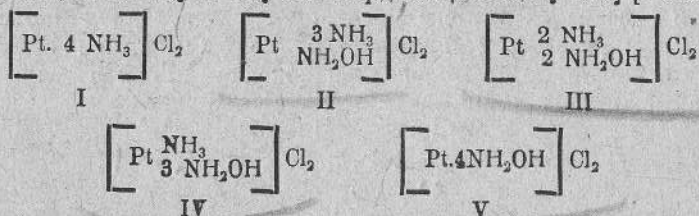
Указанные особенности гидроксилламина, как компонента комплексных соединений, позволяют ожидать интересных и важных в теоретическом отношении результатов от более подробного изучения той группы тел, о которых работы Лоссена, Александера и Уленгута дают лишь краткие сведения скорее предварительного характера.

В настоящей работе мы остановились ближайшим образом на смешанных соединениях, заключающих одновременно аммиак и гидроксилламин и на изучении возможных для них, но до сих пор неизвестных случаев изомерии.

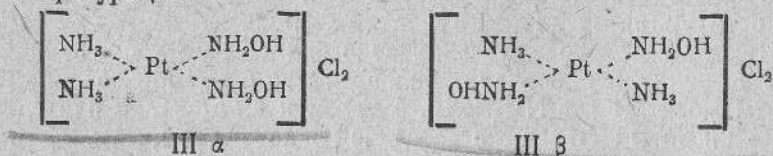
При этом особенное внимание было обращено на те реакции взаимного перехода отдельных комплексов друг в друга, которые

могут служить для определения химического строения каждого из рассматриваемых соединений: В этом последнем отношении мы старались по возможности приблизиться к той степени полноты и убедительности, с которой в органической химии определяется строение углеродистых соединений.

Если, исходя из какой либо соли I основания Рейзе, напр. из хлорида (Pt 4 NH₃) Cl₂, постепенно замещать аммиак гидроксиламином, то получится следующий ряд соединений, отвечающих одному и тому же координационному типу [Pt 4A] X₂.



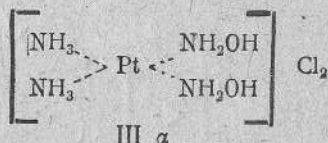
Кроме того, для соединения, отвечающего формуле III, известные аналогии, а также теоретические соображения, позволяют предвидеть существование двух изомеров, которым по А. Вернеру, следует приписать следующие стереохимические конфигурации:



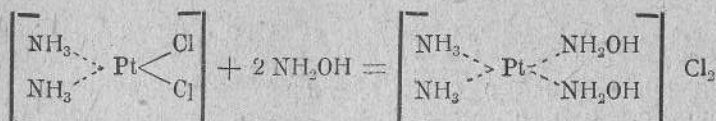
Из всех этих соединений кроме давно известной соли I основания Рейзе (I), благодаря работам Лоссена, Александера, Уленгута, известно еще соединение V и может быть III β. Соединения II, III α и IV до сих пор не были приготовлены.

Из нижеследующего будет видно, что нам удалось не только воспроизвести все недостающие звенья этого ряда, но и выяснить их естественную филиацию и химическое строение, насколько это вообще возможно при современном состоянии наших знаний о химической природе комплексных соединений.

Остановимся сначала на изомерных рядах, отвечающих формулам III α и III β. Представителем первого из них может служить цис-диамин-дигидроксиламин-платохлорид.

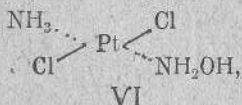


Это соединение легко получается присоединением свободного гидроксилamina к хлориду Пейроне.



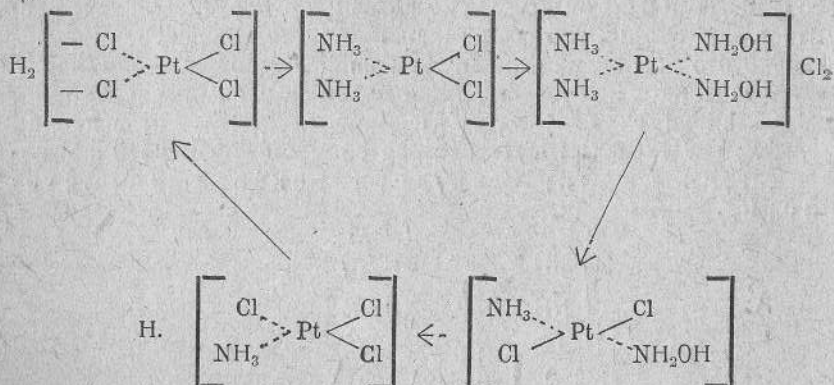
Оно дает кристаллический хлороплатинит сиренево-фиолетового цвета и характеризуется бесцветным двухвалентным катионом $[(\text{NH}_3)_2 \text{Pt} (\text{NH}_2\text{OH})_2]^{++}$.

Строение этого хлорида, уже вытекающее из способа его образования, подтверждается также результатами его деградации (последовательного разрушения). Последняя протекает вполне нормально при действии соляной кислоты и приводит через отщепление 2 молекул гидроксиламина к образованию смешанного соединения.



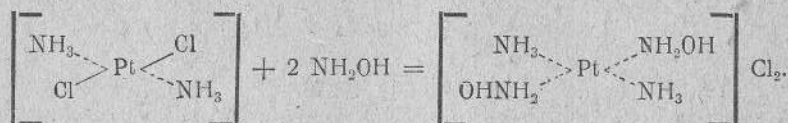
окрашенного в чисто-желтый цвет. Если принять во внимание результаты подробных исследований Иоргенсена¹⁾ над смешанными платозаминовыми соединениями, то следует признать, что такое отношение хлорида $[2 \text{NH}_3 \text{Pt} (\text{NH}_2 \text{OH})_2] \text{Cl}_2$ свидетельствует о его цис-конфигурации, следовательно о правильности принятой для него формулы III α .

При более продолжительном действии HCl на хлориды III α и VI отщепляется сначала гидроксиламин, с образованием кислоты Косса H $[\text{Pt} \text{NH}_3 \text{Cl}_2]$, а затем и аммиака, с образованием кислоты H_2PtCl_4 , отвечающей хлороплатинитам. Если принять во внимание, что соль Пейроне, послужившая исходным материалом для получения хлорида III α , сама может быть получена при действии аммиака на $\text{H}_2 \text{Pt} \text{Cl}_4$ и на растворимые хлороплатиниты, то станет ясно, что процессы синтеза и последовательной деградации соли III α образуют замкнутый цикл:

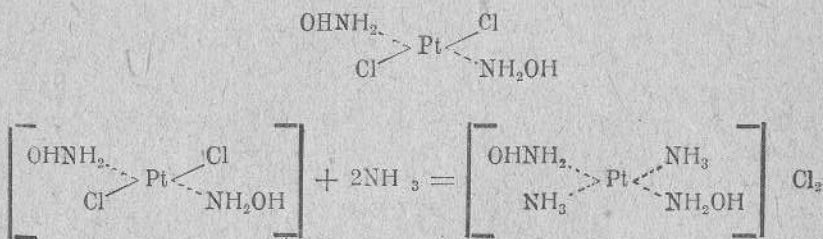


1) Journ. fur prakt. Chem 33, 489 (1886)

Подобно тому как хлорид III₂ может быть получен присоединением гидросиламина к соли Пейроне, его транс-изомер III₃ образуется путем аналогичной реакции из хлорида II основания Рейзе:



Тот же хлорид может быть получен еще иным путем, при действии жидкого аммиака (в отсутствии воды) на транс-дигидросиламин-плато-хлорид

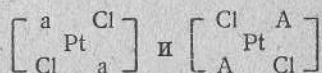


Повидимому, тот-же транс-хлорид, но только в нечистом состоянии (см. экспериментальную часть) имел уже в руках Александер, получавший его при второй из только что упомянутых реакций, но в присутствии воды.

Хлорид III₃ характеризуется двухвалентными ионами $\left[\text{Pt} \begin{array}{c} 2\text{NH}_3 \\ 2\text{NH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ +$ С K₂PtCl₄ он образует труднорастворимый хлороплатинит зеленого цвета. Существенно различно, по сравнению с изомерным хлоридом III₂ протекает для него деградация при нагревании с соляной кислотой.

В данном случае кроме хлористоводородного гидросиламина единственным продуктом реакции является хлорид II-го основания Рейзе.

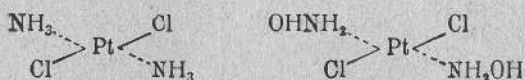
По исследованиям Ибргенсева ¹⁾, отщепление аммиака и аминов из смешанных соединений типа $\left[\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{A} \\ \text{Pt} \\ \text{A} \quad \text{a} \end{array} \right] \text{Cl}_2$ (транс) всегда ведет к образованию смеси двух простых соединений:



¹⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 33, 489 (1886).

Таким образом расщепление хлорида PtCl_2 под влиянием соляной кислоты в общем протекает нормально и подтверждает конфигурацию транс, принятую нами для этого соединения. Уклонение от нормы выражается лишь в том, что расщепление в нашем случае происходит односторонне.

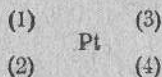
Из двух возможных продуктов реакции



фактически получается только первый, другой же или вовсе не образуется, или же образуется в исчезающе малых количествах.

Если принять во внимание, что при аналогичных процессах расщепления на других объектах оба продукта реакции далеко не всегда образуются хотя бы приблизительно в равных количествах, то станет ясно, что наблюдаемое уклонение не касается существа дела, находя себе достаточное объяснение в неодинаковой прочности, с которой платина удерживает гидроксилламин и аммиак.

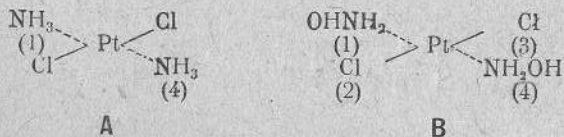
Только что описанные превращения соединений, отвечающих конфигурации цис, заслуживают особого интереса еще и потому, что позволяют провести на чисто „неорганических“ объектах, доказательство того положения, что в комплексном радикале типа



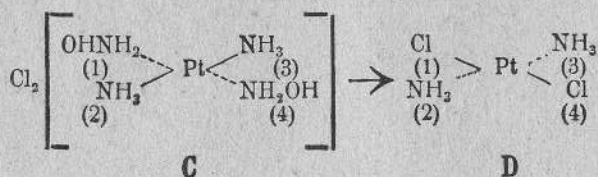
(в котором цифрами условно обозначены четыре координационных места), имеются две пары координационных мест, между собою равноценных: $(1, 4) = (2, 3)$.

Если принять во внимание близкую аналогию, существующую между хлоридом II-го основания Рейзе и гидроксилламинным соединением $[\text{Pt}(\text{NH}_2, \text{OH})_2 \text{Cl}_2]$, проявляющуюся и в способах их образования и в ряде свойств, то придем к заключению, что по своему строению и по конфигурации, в смысле Вернера, они должны быть идентичны.

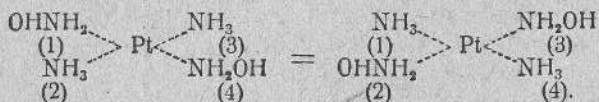
Если поэтому в хлориде Рейзе молекулы аммиака занимают, скажем, положение 1, 4, то то же положение 1, 4 должны занимать и молекулы гидроксилламина в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{Cl}_2]$.



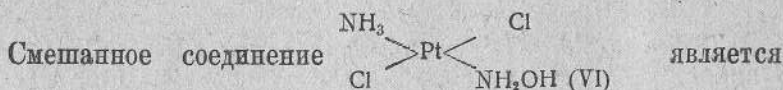
Но гидроксиламиновое соединение В переходит, фиксируя аммиак, в тело, отвечающее схеме С, которое, в свою очередь, отщепляя NH_2OH , дает вещество D:



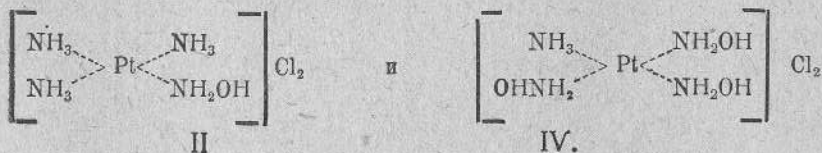
Мы знаем, что соединение D есть хлорид II-го основания и, следовательно, тождественно с A, но положение, занимаемое молекулами аммиака здесь иное: 2, 3 вместо 1, 4. Тождество этих соединений заставляет нас заключить о симметрии или равенности пар 1, 4 и 2, 3. К тому же заключению приводит нас и тождество соединений, получаемых присоединением аммиака к комплексу $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ с одной стороны и гидроксилamina к хлориду II-го основания Рейзе — с другой:



Аналогичные факты (тождественность продуктов присоединения, независимо от порядка такового) для комплексных соединений, содержащих органические амины в своем составе, были установлены еще классическими работами Иоргенсена¹⁾.



удобным исходным материалом для получения двух остальных недостающих членов нашего ряда:



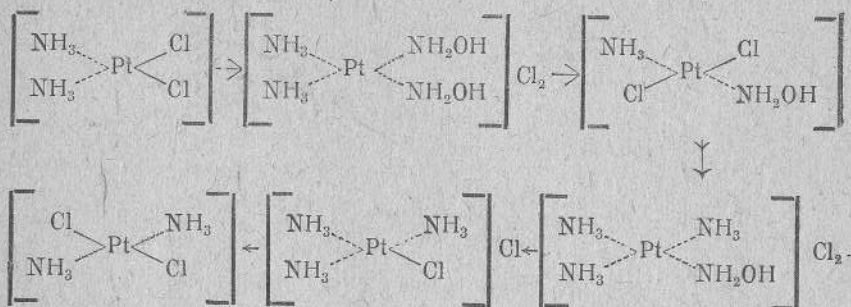
Трехаммиачное соединение II удобнее всего получается действием на соединение VI сжатым аммиаком в отсутствии воды. Кроме этого способа образования, строение его опреде-

¹⁾ S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. N. F. 33, 489.

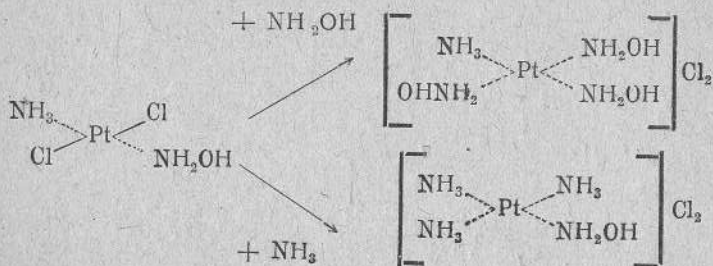
ляется подвижностью обоих атомов хлора, способностью комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2\text{OH}]$ функционировать в качестве самостоятельного двухвалентного катиона, для которого характерен, напр., зеленый хлороплатинит $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2\text{OH}]\text{PtCl}_4$ и, наконец, результатами, которые были получены при действии на данное соединение соляной кислоты. Последняя реакция приводит к отщеплению молекулы гидросиламина и к образованию соли Клеве $[\text{Pt}_2\text{ZNH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$, которая в свою очередь может быть переведена в характерный малорастворимый хлороплатинит $[\text{Pt}_2\text{ZNH}_3\text{Cl}]_2 \text{PtCl}_4$.

Интересно отметить, что и в этом случае связывается меньшая прочность связи платины — гидросиламин, по сравнению со связью платина — аммиак.

При дальнейшем воздействии соляной кислоты на соль Клеве получается хлорид II основания Рейзе, а потому в итоге мы можем осуществить процесс изомеризации *cis*-дихлордиплатин-платины в соответствующее *trans* соединение через следующие промежуточные продукты:



Также легко, как трехаммиачное соединение II, из смешанного хлорида VI может быть получено — на этот раз при действии свободного гидросиламина, — трехгидросиламиновое соединение IV, строение которого непосредственно вытекает из самого способа его образования



и подтверждается подвижностью в нем обоих атомов хлора, получением хлороплативита $[\text{Pt}(\text{NH}_3(\text{NH}_2\text{OH})_3)\text{PtCl}_4$ и т. д.

В прилагаемых двух таблицах сопоставлены некоторые свойства полученных нами смешанных аммиачно-гидроксиламиновых соединений платины.

Обращает на себя внимание правильное уменьшение молекулярной электропроводности хлористых солей по мере замещения аммиака гидроксиламином, а также постепенность в изменении цвета соответствующих хлороплатинитов и отчасти хлоропалладитов в твердом состоянии. Для хлороплатинитов совершенно ясно сказывается переход от зеленого цвета соли Магнуса к сиреневому цвету соединения $[\text{Pt}4\text{NH}_2\text{OH}]\text{PtCl}_4$. Изомерные соединения, отвечающие смешанными основаниям состава $[\text{Pt}2\text{NH}_3.2\text{NH}_2\text{OH}](\text{OH})_2$ дают хлороплатиниты и хлоропалладиты, окрашенные в различные цвета, притом для тех и других оттенков цвета изменяется в одном и том же порядке.

Как общий вывод из сопоставления свойств комплексных оснований ряда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n.(\text{NH}_2\text{OH})_{4-n}](\text{OH})_2$ следует признать, что введение хотя бы одной молекулы NH_3 вместо гидроксиламина в частицу $[\text{Pt}4\text{NH}_2\text{OH}](\text{OH})_2$, коренным образом изменяет свойства этой последней: совершенно утрачивается характерная особенность четырехгидроксиламинового комплекса — трудная растворимость в воде, давать трудно растворимый карбонат, оксалат, фосфат и т. д.; утрачивается таким образом аналогия с основаниями типа гидрата окиси магния.

Было бы весьма интересно исследовать более тщательным образом сравнительную силу смешанных аммиачно-гидроксиламиновых оснований, а также влияние, которое оказывает замещение гидроксиламина другими аналогичными молекулами, напр. аминов.

Один из подобных опытов — с пиридином, описан ниже. При действии на *trans* соединение $[\text{Pt}.2\text{NH}_2\text{OH}.\text{Cl}_2]$ пиридина было получено смешанное соединение $[\text{Pt}.2\text{NH}_2\text{OH}.2\text{Py}]\text{Cl}_2$. Соответствующее ему основание не обнаружило однако каких либо резких отличий от аммиачно-гидроксиламиновых комплексов.

Т А Б Л И Ц А I.
 НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ

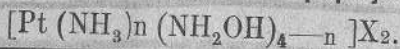


В Е Щ Е С Т В А.

РЕАГЕНТЫ.	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2\text{OH} \end{array} \right\rangle \text{Cl}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{OHNH}_2 \end{array} \right] \text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right\rangle \text{Cl}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{OHNH}_2 \\ \text{OHNH}_2 \end{array} \right] \text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2\text{OH} \end{array} \right\rangle \text{Cl}_2$
Едкие щелочи и аммиак.	Нет реакции.	Нет реакции.	Белый осадок свободного основания.
Углекислые щелочи.	Нет реакции.	Нет реакции.	Бел. осадок оч. тонк. иллы раств. в кисл. (укс.).
$\text{K}_2 \text{PtCl}_4$.	Осадок фиолетово-красн. цвета; иллы, собранные в сростки, раств. в горяч. воде.	Зелен. осадок-длин. иллы, сравнит. хорош. раство-рымые в горяч. воде.	Сирен. осадок иллы, сравнит. легко раствори-мые в горячей воде.
$\text{Na}_2 \text{PtCl}_6$.	Красно-фиолетовый осадок хлороплатинита.	Зеленый осадок хлороплатинита.	Сиреневый осадок хлороплатинита.

<p>$\text{Ni}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ не слыш- ком слабым ра- створе.</p>	<p>Красн. осадок буровато- оранж. цвета; пластинки или таблочки.</p>	<p>Осадок буровато-оранж. цвета иглы и призм. сростки.</p>	<p>Не осаждаст.</p>
<p>Солиная кислота при нагревании.</p>	<p>Дает соединение $\left[\begin{array}{c} \text{OHNH}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right\rangle$ </p>	<p>Начало переходит в хло- рид Pt основания Рейзе.</p>	<p>Дает соединение $\left[\begin{array}{c} \text{OHNH}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Pt} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{OH} \end{array} \right\rangle$ </p>
<p>Аммиачный ра- створ медного ку- пороса.</p>	<p>Обесцвечивание; на воз- духе образование зелено- ватого осадка, дающего с HCl — соль Цейроне.</p>	<p>Обесцвечивание.</p>	<p>Обесцвечивание.</p>
<p>$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$</p>	<p>Не осаждаст.</p>	<p>Не осаждаст.</p>	<p>Обильный крист. осадок (шпалочки) трудно раство- римый даже при нагре- вании.</p>
<p>Na_2HPO_4</p>	<p>Не осаждаст.</p>	<p>Не осаждаст.</p>	<p>Обильный мелко-кrist. осадок белого цвета.</p>
<p>$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$</p>	<p>Белый осадок, раство- римый в избыт. реактива.</p>	<p>Бел. аморф. осадок от прибавл. избыт. реактива сначала делающийся кри- сталлическим, затем ра- створяющийся.</p>	<p>Белый аморф. осадок, де- лающийся кристалличе- ским от прибав. избытка реактива, но при этом не растворяющийся.</p>

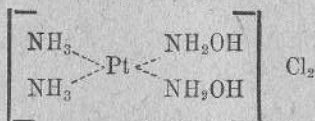
ТАБЛИЦА П.
Свойства солей общей формулы.



ФОРМУЛА.	Растворимость хлористой соли (X=Cl) на 100 гр. 71,4% спирта.	Молекуляр- ная электро- проводность хлористой со- ли (t=25; v=1.000 литров).	Цвет хлороплати- нита в твердом со- стоянии.	Цвет хлороплати- нита в твердом состоянии.
$[Pt 4 NH_3] X_2$		261	Зеленый (соль Магнуса).	
$[Pt \begin{matrix} 3 NH_3 \\ NH_2OH \end{matrix}] X_2$	1,36		Зеленый.	
$[Pt \begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ / & & \backslash \\ OH-NH_2 & -Pt- & NH_3 \end{matrix}] X_2$	0,136	251	Темно-зе- леный.	Оливково- зеленый.
$[Pt \begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ / & & \backslash \\ NH_3 & -Pt- & NH_2OH \end{matrix}] X_2$	0,22	246	Красно- фиолетов.	Неясный красноватый.
$[Pt NH_3 (NH_2 OH)_3] X_2$	0,96	240	Сирене- вый.	Красно- ваго-фио- летовый.
$[Pt (NH_2 OH)_4] X_2$	0,28		Сирене- вый.	

Экспериментальная часть.

Плато - Цис - диаммин - дигидроксиламин - хлорид



Для получения этого соединения к 1 гр. хлорида Пейроне прибавляют 0,6 гр. хлористоводородного гидроксиламина, 3,5 куб. сант. 10% NaOH, 7 куб. сант. воды и при энергичном встряхивании, нагревают до растворения всей взятой в реакцию соли Пейроне. По охлаждении выделяется обильный белый осадок, который перекристаллизовывается из разбавленной соляной кислоты, и, после промывания спиртом и эфиром высушивается на воздухе.

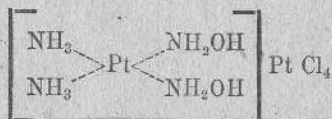
0,1256 гр. вещества дали 0,0666 гр. метал. платины при прокаливании.
 0 2333 " " дали 0,1855 гр. Ag Cl;
 0,1832 " " дали 21,5 куб. сант. N (20,2°, 775,5 мм.).
 Pt(NH₃)₂ · (NH₂OH)₂ Cl₂ Вычислено % Pt 53,27. Cl 19,37 N 15,30.
 Найдено % " 53,01. " 19,67 " 15,32.

Бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Из горячей воды выделяется в иголочках. Оба атома хлора ионизированы и осаждаются ляписом. Раствор имеет нейтральную реакцию.

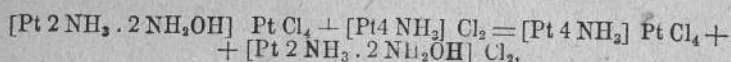
Молекулярная электропроводность, измеренная в водном растворе при 25°, вполне укладывается в пределы, установленные Вернером для электролитов, распадающихся на один двухвалентный комплексный и на два одновалентных простых иона:

v	125	250	500	1000
ρ	226	232	239,5	246

Хлороплатинит

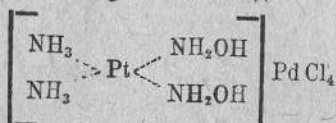


выделяется при смешении раствора 0,65 гр. предыдущего хлорида в 5 куб. с. воды с 0,8 гр. хлороплатинита калия в том же количестве воды, в виде краснофиолетовых ил; последние могут быть осторожно перекристаллизованы из теплой воды, в которой растворяются значительно легче, нежели зеленая соль Магнуса. Из такого раствора магнусова соль выделяется при действии солей I основания Рейзе, чем подтверждается наличие иона PtCl₄:



0,1724 гр. вещества дали 0,1063 гр. Pt
 0,2870 " " " 0,2589 " AgCl
 0,1822 " " " 8,85 куб. с. N (20,2°, 774 мм.).

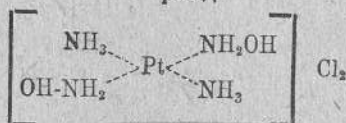
Хлоропалладит.



получается из вышеописанного *cis* хлорида и хлоропалладита аммония; образует мелкокристаллический труднорастворимый осадок красноватого цвета (грязного)

0,1053 гр. вещества дали 0,1107 гр. AgCl.
 Вычислено по формуле в % Cl 26,08.
 Найдено " " " " 26,02.

Плато - транс - диаммин - дигидроксиламин - хлорид



получается совершенно аналогично вышеописанному *cis*-изомеру, из хлорида II-го основания Рейзе и гидроксиламина. При этом реакция раствора должна быть слабощелочной. Из горячей воды вещество выделяется в виде мелких бесцветных призмочек. Высушенное в эксикаторе над серной кислотой, оно дало при анализе такие результаты:

0,1549 гр. вещества дали 0,0825 гр. Pt.
 0,0944 " " " 0,0727 " AgCl.
 0,1930 " " " 25,3 куб. с. N (21°, 773 мм.).
 [Pt 2 NH₃ · 2 NH₂OH] Cl₂. Вычислено % Pt: 53,27. Cl: 19,37. N: 15,32
 Найдено % " : 53,24. " : 19,13. " : 15,12.

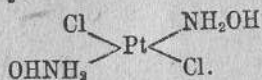
Вещество растворяется в воде труднее, нежели изомер *cis* ряда; из раствора осаждается соляной кислотой, а также спиртом. Оба атома хлора ионизированы и количественно осаждаются ляписом. С этим согласуется и величина молекулярной электропроводности в водном растворе (t=25°).

ν	250	500	1000
μ	229	240	251.

Водный раствор показывает нейтральную реакцию на лакмус, что указывает на отсутствие заметного гидролиза.

При нагревании с соляной кислотой на водяной бане, как уже было упомянуто в общей части, вещество дает хлорид II основания Рейзе, в котором было найдено 64,93 и 65,10% Pt, вместо теоретического содержания 65,11%.

То же соединение может быть получено еще и другим путем, а именно действием аммиака на транс-дихлородигидроксиламин-платину.

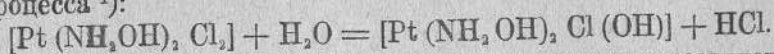


Эта последняя реакция впервые была воспроизведена Александром в лаборатории Лоссена. Этот автор работал в водном растворе и притом избегал избытка аммиака. Действуя 4 мол. NH_3 на 1 мол. $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2]$ он получил «красновато-белый» (röthlichweiss) хлопчатый осадок, который рассматривает, как свободное основание $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot 2 \text{NH}_3] (\text{OH})$. Растворяя это соединение в соляной кислоте, он получает бесцветный хлорид $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot 2 \text{NH}_3] \text{Cl}_2$, а из него путем обменного разложения с K_2PtCl_4 — зеленый хлороплатинит.

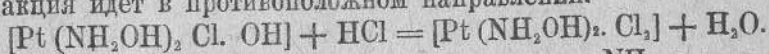
Едкие щелочи выделяют из хлорида студенистый осадок, вероятно, свободного основания. По отношению к крепкой соляной кислоте хлорид Лоссена отличается крайней непрочностью и легко разлагается, давая обратно транс-дихлородигидроксиламин-платину с отщеплением двух молекул аммиака.

Последние две реакции настолько резко отличают вещество Александра от нашего хлорида, что мы решили для разъяснения дела повторить опыты этого химика. При этом оказалось, что в указанных им условиях аммиак образует с $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2]$ нерастворимый осадок, слегка окрашенный в желтоватый цвет и по видимому аморфный. Осадок этот обладает одним из свойств, указанных Александром — при действии HCl легко обратно переходит в $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2]$. Состав его оказался однако существенно иным, нежели принимал Александр, и приблизительно отвечал формуле $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{OH}]$.

Образование такого соединения из $[\text{Pt} (\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{Cl}_2]$ и водного аммиака очевидно является результатом гидролитического процесса ¹⁾:



При действии соляной кислоты на гидрокси-соединение реакция идет в противоположном направлении:



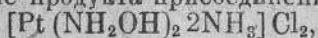
Нормальным путем реакция присоединения NH_3 к



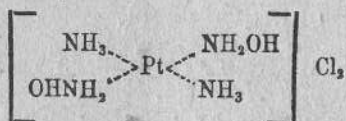
протекает в том случае, если пользоваться безводным жидким аммиаком. Особенно легко реакция идет в запаянной трубке при комнатной температуре. При этом исходное вещество раство-

¹⁾ Если действие водного аммиака происходит в разбавленном растворе и при нагревании, то гидролитический процесс идет дальше: получается аморфный продукт бурого цвета, содержащий лишь следы хлора и 66,12% Pt. Возможно, что это не совсем чистое дигидрокси-соединение $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot (\text{OH})_2]$.

рывается с оранжевожелтым цветом, а затем происходит обесцвечивание и выпадение продукта присоединения



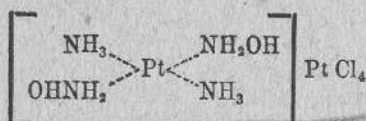
который по всем свойствам и реакциям мог быть идентифицирован с *trans* изомером



В частности вещество это при нагревании с HCl давало только хлорид II основания Рейзе.

Противоречащие этим данным результаты, сообщенные в статье Александера, остаются таким образом мало понятными.

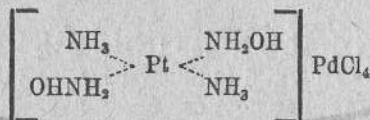
Хлороплатинит.



Осаждается при смешении растворов *trans*-хлорида с хлороплатинитом калия в виде зеленых иголок, трудно растворимых в холодной воде, легче — в горячей. Из последней в присутствии нескольких капель соляной кислоты может быть перекристаллизован. Он значительно устойчивее изомерного хлороплатинита, отвечающего ряду дис.

0,0714 гр. вещества дали 0,0438 гр. Pt.
 0,1335 " " " 10,5 куб. с. N (21°, 773 мм.).
 [Pt 2NH₃. 2NH₂OH]PtCl₄. Вычислено %: Pt 61,75 N 8,86
 Найдено %: " 61,40 " 9,07.

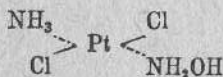
Хлоропалладит.



выпадает при смешении растворов *trans* хлорида и хлоропалладита аммония в виде мелко-кристаллического осадка оливково-зеленого цвета.

0,0665 гр. вещества дали 0,0698 гр. AgCl
 Вычислено по формуле в % Cl: 26,08
 Найдено " " " % " : 26,00.

Транс дихлоро-амин-гидроксиламин платина.



1 гр. цис модификации $[Pt\ 2\ NH_3 \cdot 2\ NH_2\ OH]\ Cl_2$ нагревают в течение $1\frac{1}{2}$ часов на водяной бане с 5 куб. с. HCl уд. веса 1,19 и 20 куб. с. воды. Раствор по окончании реакции должен оставаться желтым. Наоборот, появление оранжево-красного окрашивания указывает на то, что расщепление пошло слишком далеко. По охлаждении раствора, смешанное соединение выделяется в виде характерных зубчатых сростков желтого цвета. Оно может быть перекристаллизовано из горячей воды, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. Выход составляет от 60—90% теоретического.

0,0934 гр. вещества дали	0,0576 гр. Pt
0,1578 " " "	12,4 куб. с. N (20°, 756 мм.)
0,1119 " " "	0,1004 гр. AgCl

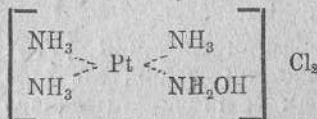
$[PtNH_3 \cdot NH_2OH \cdot Cl_2]$ Вычислено	% Pt: 61,75	N : 8,76	Cl: 22,43
Найдено	% " : 61,64	" : 8,91	" : 22,19.

В холодной воде вещество мало растворимо, значительно лучше—в горячей. Следы его растворяются также в спирте. Растворы обладают зеленовато-желтым цветом и на холоду дают с ляписом лишь слабую муть. Осаждение AgCl наступает лишь постепенно, быстрее при нагревании. Молекулярная электропроводность (в воде при 25°) сильно возрастает при стоянии раствора. Быстрое определение дало минимальную величину $\mu = 2,05$ ($v = 526$ литр).

При слишком долгом воздействии соляной кислоты на цис хлорид $[Pt\ 2\ NH_3 \cdot 2\ NH_2OH]\ Cl_2$ получается кислота Коссы $[Pt\ NH_3\ Cl_3]\ H$, присутствие которой можно было обнаружить с помощью хлорида I основания Рейзе, прибавление которого (к фильтрату от неразложившегося $[Pt\ NH_3 \cdot NH_2\ OH\ Cl_2]$) вызывает обычный осадок соли $[Pt\ 4\ NH_3]\ [Pt\ NH_3\ Cl_3]_2$, состоящий из характерных квадратных табличек желтого цвета.

0,0931 гр. вещества дали 0,0605 гр. Pt, откуда % Pt получается 64,92 вместо теоретической величины 65,10.

Плато-триамин-гидроксиламин-хлорид.



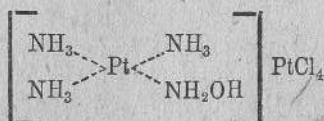
Получается при действии жидкого аммиака на смешанный хлорид $[Pt\ NH_3 \cdot NH_2\ OH \cdot Cl_2]$ лучше всего в запаянной трубке и может быть очищен кристаллизацией из 80% спирта; кристаллизуется в бесцветных блестящих пластинках, достигающих довольно значительного размера; очень легко растворим в воде.

0,1206 гр. вещества дали	0,0673 гр. Pt
0,0950 " " "	0,0781 " AgCl
0,1436 " " "	20,1 куб. с. N (21°, 770 мм.)

$[Pt(NH_3)_3NH_2OH]Cl_2$ Вычислено	% Pt: 55,73.	Cl: 20,25	N 16,00
Найдено	% " : 55,83.	" : 20,34	" 16,07.

При нагревании с HCl в водном растворе происходит отщепление гидроксилamina и образование хлорида Клеве [Pt 3 NH₃ Cl] Cl, который легко может быть распознан путем превращения в соотв. хлороплатинит (см. ниже).

Хлороплатинит.

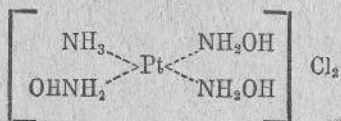


получается при осаждении предыдущего хлорида хлороплатинитом калия в виде микроскопических иголок бледнозеленого цвета, которые могут быть перекристаллизованы из горячей воды.

0,1001 гр. вещества дали	0,0634 гр. Pt
0,2186 " " "	17,4 куб. с. N (21°,773 мм.).
0,1103 " " "	0,1038 гр. AgCl
[Pt 3 NH ₃ . NH ₂ OH] PtCl ₄ .	Вычислено % Pt: 63,34. N 9,10: Cl 23,01
	Найдено % " : 63,34. " 9,17: " 23,28.

При нагревании с соляной кислотой из хлороплатинита отщепляется гидроксилamin и образуется характерная соль Клеве [Pt 3 NH₃ Cl]₂ Pt Cl₄, выделяющаяся по охлаждении раствора вместе с некоторым количеством исходного хлороплатинита. Отделение этих продуктов друг от друга легко достигается с помощью отмучивания или кристаллизации. Идентификация соли Клеве была достигнута с помощью известных качественных реакций. Кроме того было проверено и содержание платины.

Плато-амин-тригидроксилamin-хлорид.

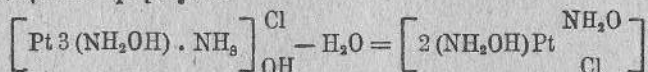


образуется при слабом нагревании [Pt NH₃ NH₂OH. Cl₂] с теоретическим количеством хлористоводородного гидроксилamina и эквивалентным количеством едкого натра. Получающийся при этом хлорид легко растворим в воде, но может быть выделен из раствора прибавлением спирта или соляной кислоты. Образует бесцветное кристаллическое вещество.

0,1061 гр. вещества дали	0,0542 гр. Pt
0,1126 " " "	14,4 куб. с. N (19,4°,765,6 мм.).
0,1058 " " "	0,0788 гр. AgCl
[Pt NH ₃ . (NH ₂ OH) ₃] Cl ₂ .	Вычислено % Pt: 51,07 N: 14,67. Cl: 18,55.
	Найдено % " : 51,03 " : 14,68. " : 18,42.

При известных условиях, ближе не исследованных, действие свободного гидроксилamina на trans хлорид [Pt 2 (NH₂OH) Cl₂]

приводит к образованию трудно растворимого в воде белого вещества, выпадающего из раствора в виде песчанистого осадка. Анализ этого вещества привел к результатам, довольно близко подходящим к формуле:



В кислотах это соединение разлагается с образованием солей ряда $[\text{Pt} 3 (\text{NH}_2\text{OH}) \text{NH}_3] \text{X}_2$, но обратно получить его из этих последних при действии щелочей нам не удалось.

К сожалению, нам не удалось точно установить и воспроизвести условия, при которых случайно (всего 2 раза) было получено это любопытное вещество. За недостатком материала мы не могли до сих пор подробнее изучить его свойства и превращения.

Хлороплатинит.



Осаждается из растворов предыдущего хлорида при действии растворимых хлороплатинитов в виде мелкокристаллического осадка сиреневого цвета

0,1119 гр. вещества дали . 0,0675 гр. Pt
 Вычислено по формуле % . . Pt 60,22
 Найдено % . . Pt 60,14

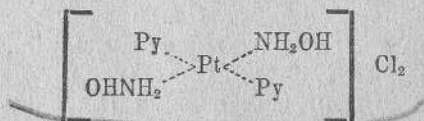
Хлоропалладит.



получается из хлорида $\text{Pt} [3 (\text{NH}_2\text{OH}) \text{NH}_3] \text{Cl}_4$ и хлоропалладита аммония, сравнительно легко растворим в воде и образует довольно крупные игольчатые кристаллы красновато-фиолетового (нечистого) цвета

0,0567 гр. вещества дали 0,0587 гр. AgCl
 Вычислено по формуле % . . Cl: 25,37
 Найдено % . . Cl: 25,62

Плато-транс-дипиридин-дигидроксиламин-хлорид.



Получается подобно соответствующему аммиачно-гидроксиламиновому соединению при действии пиридина на дихлоросоединение транс ряда $[\text{Pt} 2 \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2]$. Это последнее на холоду растворяется в пиридине с желтым цветом, а вслед затем (при нагревании—моментально) происходит выпадение белого кристаллического осадка. Для окончания продукт реак-

ции энергично кипятят с избытком пиридина, промывают спиртом и кристаллизуют из горячей воды.

0,0986 гр. вещества дали 0,0392 гр. Pt
0,1133 " " " 0,0649 " AgCl

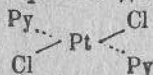
$[Pt\ 2\ C_5H_5N\ 2\ NH_2OH]Cl_2$ Вычислено % Pt: 39,80 Cl 14,4
Найдено % " : 39,76 " 14,1.

K₂ Pt Cl₄ осаждает из растворов хлорида трудно растворимый в воде хлороплатинит $[Pt\ 2\ Py\ (NH_2OH)_2]$ Pt Cl₄ бледно-розового цвета, кристаллизующийся в микроскопических призмах.

0,1450 гр. вещ. дали 0,0746 гр. Pt. или 51,41% Pt (вместо 51,61).

Едкие щелочи не осаждают из хлорида свободного основания.

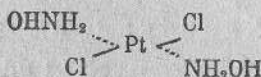
При нагревании с соляной кислотой на водяной бане хлорид пиридинового соединения ведет себя совершенно аналогично соответствующему аммиачному: отщепляется только гидроксилламин и получается транс-дихлоро-дипиридин-платина



0,1084 гр. вещества дали 0,0496 гр. Pt, откуда вычисляется 45,78% Pt вместо теоретически рассчитанных 46,03%.

Вещество обладает всеми свойствами, указанными в известной работе Иергенсена.

О транс-дихлоро-дигидроксиламин-платине.



Это соединение, как нашел еще Александер, легко получается при нагревании четырехгидроксиламинового соединения $[Pt\ 4\ (NH_2OH)]Cl_2$ с соляной кислотой и выделяется из раствора в длинных иглах или призмах оранжевого цвета.

Согласно координационной теории, соединение это должно принадлежать к типу неэлектролитов, что и подтверждается тем обстоятельством, что оно в водном растворе лишь медленно реагирует с ляписом, давая на холоду сначала лишь слабую муть, усиливающуюся при стоянии. Нами была также определена электропроводность этого соединения в водном растворе при 25°, причем при возможно быстрой работе была получена величина $\mu=1,25$ ($v=287$ литр), которая быстро увеличивается с течением времени. Последнее обстоятельство указывает на энергично прогрессирующий гидролиз.

При более подробном изучении данного вещества у него было между прочим обнаружена способность давать двойные соединения с некоторыми хлоридами, напр. с хлоридом I-го основания Рейзе и с хлористым цезием.

Первое из этих соединений выделяется при охлаждении горячего раствора, содержащего 2 гр. хлорида I основания Рейзе и 2 гр. $[Pt\ 2\ (NH_2OH)\ Cl_2]$ в 6 куб. сант. воды, в виде

хорошо образованных призмочек светло-желтого цвета, довольно легко растворимых в воде и по анализу отвечающих составу:

$[\text{Pt } 2 (\text{NH}_2\text{OH}) \text{Cl}_2] + [\text{Pt } 4 \text{NH}_3 \text{Cl}_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$			
0,2610	гр. вещества дали	0,0143	гр. H_2O
1,4070	:"	0,0722	" H_2O
0,2357	:"	0,1309	" Pt.
		Вычислено по формуле $\text{H}_2\text{O} : 5,13$ Pt: 55,58	
		Найдено " : 5,48; 5,13. " : 55,54.	

Вода удерживается довольно прочно и выделяется лишь при 100—110°, но не в вакуум-эксикаторе.

Контрольный анализ обезвоженной соли дал 58,51% Pt, вместо 58,58, рассчитанных по теории.

Соединение дихлородигидроксиламин-платины с Cs Cl получается подобно только что описанному и обладает совершенно аналогичным составом и свойствами.

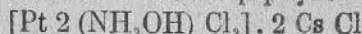
Анализ его дал такие результаты

0,1658	гр. вещества дали	0,1684	гр. $\text{Cs}_2 \text{PtCl}_6$
0,1854	:"	0,0544	" Pt
0,1659	:"	0,1435	" ΔgCl .

Вещество не обнаружило заметной потери в весе при продолжительной сушке при 110°.

Вычислено по формуле: Cs: 40,08; Pt: 29,34; Cl: 21,40			
Найдено " : : 39,76; " : 29,15; " : 21,22.			

Эти анализы вполне отвечают формуле



При смачивании водой бледно-желтые (почти бесцветные) кристаллы двойного соединения моментально окрашиваются в оранжевый цвет дигидроксиламинового комплекса $[\text{Pt } 2 \text{NH}_2\text{OH} \text{Cl}_2]$, очевидно распадаясь на свои компоненты. Этот распад легко проследить под микроскопом.

Существование этих двойных соединений можно рассматривать, как указание на способность неэлектролита $[\text{Pt } 2 (\text{NH}_2\text{OH}) \text{Cl}_2]$ присоединять к себе 2 иона Cl с переходом в (нестойкий) комплексный ион $[\text{Pt } 2 (\text{NH}_2\text{OH}) \text{Cl}_4]^-$. Если мы сделаем такое предположение, то вышеупомянутым двойным соединениям следовало бы приписать такое строение:

