

**ИЗВЕСТИЯ ИНСТИТУТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ
и других благородных металлов.**

Том I. Выпуск II.

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стр.
Исследование над комплексными соединениями платины.	
III. О некоторых молекулярных перегруппировках, наблюдаемых в ряду комплексных соединений платины, <i>Л. А. Чуяева и Н. К. Пшеницына</i>	51
IV. Новый способ получения солей хлоро и бромоплатотриамминового ряда (солей ряда Клеве), <i>Л. А. Чуяева</i> .	66
V. Об аммиачных соединениях платонитрита, <i>Л. А. Чуяева и С. С. Кильтыновича</i>	70
VI. Об изменении электропроводности в ряду аммиачных соединений платонитрита, <i>Л. А. Чуяева и Н. А. Владимирова</i>	86

Annales de l'Institut de platine

Tome I. N^o 2.

Table des matières.

	Page
Recherches sur les composés complexes de platine.	
III. Sur quelques déplacements moléculaires dans les composés complexes de platine; par <i>M. M. L. Tschougaeff</i> et <i>N. Pchénitzine</i>	51
IV. Une nouvelle méthode de préparer les sels de chloro- et bromo-platotriamine (les sels de M. Clevé); par <i>M. L. Tschougaeff</i>	66
V. Sur les composés ammoniacals de platonitrite; par <i>M. M. L. Tschougaeff</i> et <i>S. Kiltinowitsch</i>	70
VI. Une modification dans la conductibilité électrique des composés ammoniacals de platonitrite; par <i>M. M. L. Tschougaeff</i> et <i>N. Wladimiroff</i>	86

Исследование над комплексными соединениями платины.

III. О некоторых молекулярных перегруппировках, наблюдаемых в ряду комплексных соединений платины.

(Из лаборатории неорганической химии Петроградского Университета).

Л. А. Чугаева и Н. К. Пшеницына.

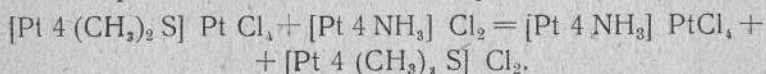
Между тем как молекулярные перегруппировки, или процессы изомеризации и близкие к ним явления перемещения атомов в химических частицах весьма подробно изучены для главных классов органических соединений, при чем, как известно, в разработке этой области крупную роль сыграли труды русских химиков (А. П. Эльтекова, Г. Г. Густавсона, А. Е. Фаворского, Н. Я. Демьянова, Н. М. Кижнера и др.) явления эти остаются сравнительно мало известными и обследованными для соединений комплексных, хотя они и здесь часто наблюдаются и без сомнения играют весьма важную роль в этой быстро развивающейся области неорганической химии.

Процессы изомеризации, известные до настоящего времени для комплексных соединений, могут быть сведены к трем следующим типам:

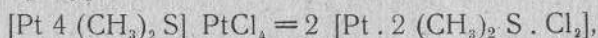
1. Процессы, связанные с уменьшением частичного веса, с деполимеризацией. Примером этого рода процессов может служить превращение т. наз. соли Вокелена $[Pd\ 4\ NH_3]\ PdCl_4$ в мономер $[Pd\ 2\ NH_3\ Cl_2]^1$, происходящий при нагревании до 100° , а также аналогичные переходы от двухкомплексных солей двухвалентной платины типа $[Pt_4A] PtX_4$ в простейшие соединения, отвечающие общей координационной формуле $[Pt\ 2\ A.X_2]$. Первый пример подобного рода молекулярных перемещений

¹⁾ Fehling, Ann. d. Chem. 39,110.

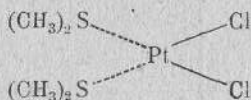
в ряду сернистых соединений платины был описан в 1888 г. Бломстрандом и Энебуске, именно для соединения, образуемого двухлористой платиной с метилсульфидом; но только благодаря исследованиям, сделанным в нашей лаборатории (1910 г.) был установлен истинный смысл реакции, наблюдаемой шведскими учеными, а затем, описан и изучен ряд других аналогичных превращений. Соединение, описанное Бломстрандом и Энебуске как аморфный порошок розового цвета, является первым продуктом взаимодействия метилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ с хлороплатинитом калия. Наши работы показали, что соединение это является димером, отвечающим формуле $[\text{Pt} 4 (\text{CH}_3)_2 \text{S}] \text{Pt} \text{Cl}_4$, что было установлено ¹⁾ путем обменного разложения этой соли с хлоридом I основания Рейзе:



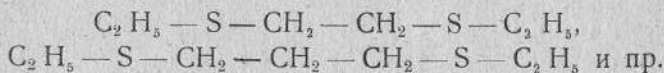
В этих условиях за счет комплексного иона PtCl_4 образуется труднорастворимая зеленая соль Магнуса и одновременно получают продукты разложения нестойкого хлорида $[\text{Pt} 4 (\text{CH}_3)_2 \text{S}] \text{Cl}_2$. Изомеризация соединения Бломстранда и Энебуске в соответствующий мономер совершается весьма быстро при 50°, более медленно уже при обыкновенной температуре:



причем по Класону ²⁾ первым продуктом реакции является α изомер плато-дихлоро-бис-диметилсульфида, которому по А. Вернеру следует приписать конфигурацию *cis*:



Совершенно аналогичным образом ведут себя платиновые производные 1,2 и 1,3 дитиоэфиров, напр.



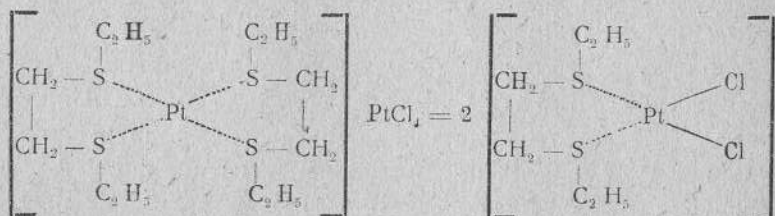
Эти дитиоэфиры, подобно метилсульфиду, реагируя на холоду с растворимыми хлороплатинитами, дают димеры,

¹⁾ Л. А. Чугаев и Б. И. Субботин, *Вест.* 43, 1200 (1910).

²⁾ *Journ. pr. Ch.* [2], 67, 24 (1903).

окрашенные в розовый цвет, переходящие при нагревании в мономеры.

Но в этих соединениях молекула дисульфида занимает не одно, а 2 координационных места. Кроме того в этих случаях изомеризация димера в мономер, напр.:



совершается труднее, нежели для менее устойчивой соли Бломстранда и Энебуске и имеет место по б. ч. только лишь при повышенной температуре.

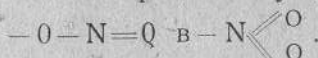
Подобного же рода процессы деполимеризации были обнаружены в нашей лаборатории у некоторых комплексных соединений двухлористой платины с карбиламинами ¹⁾, напр.:



а также с третичными фосфинами (еще не опубликованное исследование). Таким образом рассматриваемая реакция является довольно общей для ряда соединений, построенных по типу зеленой соли Магнуса. При этом сфера распространения этой реакции не ограничивается производными комплексного иона PtCl_4 . Она имеет место также для некоторых двухкомплексных бромоплатинитов ²⁾, напр.:



2. Процессы структурной изомеризации в тесном смысле слова. До сих пор среди комплексных соединений они наблюдались крайне редко. Наиболее ярким примером следует считать превращение изоксантосолей в ксантосоли, впервые наблюденное Йоргенсенем и впоследствии истолкованное А. Вернером в том смысле, что в рассматриваемом процессе сущность дела сводится к переходу —



¹⁾ Л. А. Чугаев и П. Я. Теару Вег. 47, 568 (1914).

²⁾ Л. А. Чугаев и Д. Френкель С. Р. 154, 33 (1912).

3. К третьему типу изомеризационных процессов относятся случаи перехода друг в друга таких модификаций, изомерия которых по А. Вернеру объясняется различным пространственным расположением атомов внутри соответствующих молекул. Сюда относятся:

а) Переход одних стереоизомерных форм в другие, не связанный с наличием молекулярной асимметрии и, следовательно, с оптической деятельностью. Таков, напр., случай перехода от виолео-солей кобальта к празео-солям и обратно, открытый Ибргенсеном и тщательно изученный в позднейших превосходных исследованиях А. Вернера. Сюда же следует отнести процессы взаимных переходов между стереоизомерами типа $[Pt_2 R_2 S \cdot X_2]$, открытые Бломстрандом и его учениками у соединений солей двухвалентной платины с органическими сульфидами, и недавно подробнее изученные П. Класоном.

б) Процессы рацемизации оптически деятельных комплексных соединений, в большом числе открытых за последние годы А. Вернером и его учениками.

Как уже было отмечено выше, процесс деполимеризации двухкомплексных солей типа $[Pt_4 A] PtX_4$, ведущий к образованию мономеров типа $[Pt_2 A \cdot X_2]$ и сопровождаемый переходом половины молекул А (аммиака, аминов, органических сульфидов и т. п.) от одного атома платины к другому, является весьма распространенной реакцией в ряду комплексов платины. До сих пор, однако, ее не приходилось наблюдать среди простейших чисто неорганических и в частности аммиачных комплексов платины. В настоящее время нам удалось пополнить этот пробел и показать, что типичнейшее двухкомплексное соединение платины, зеленая соль Магнуса, подвергается деполимеризации по уравнению:



Эта реакция совершается при осторожном нагревании соли Магнуса на голем огне примерно до 270°. Она никогда не идет нацело: часть зеленой соли разлагается с выделением металлической платины. Продуктом изомеризации является хлорид II-го основания Рейзе.

Чистота образующегося хлорида, перекристаллизованного из горячей воды, была проверена анализом (Pt). В

отличие от хлорида Пейроне, вещество не давало черно-зеленого окрашивания с крепкой H_2SO_4 .

Ближайшая задача, которую мы поставили в настоящем исследовании, заключается в том, чтобы по возможности проследить самый ход миграции аммиака и других аналогичных молекул от одного атома к другому в процессах деполимеризации комплексов типа $[Pt\ 4\ A]\ PtX_4$. С этой целью мы остановились прежде всего на исследовании процесса внутримолекулярного «перескока» у некоторых гетерометаллических двухкомплексных соединений, именно у таких, где платина входит только в состав аниона $[Pt\ X_4]$, тогда как катион образован каким-либо другим металлом, в комбинации с известным числом молекул А, (т. е. аммиака, аминов и т. п.) составляющих т. наз. нейтральную часть комплекса по Абеггу, напр. $[M.\ n\ A]\ PtX_4$. Если выбрать в качестве компонента М такие элементы, как серебро, цинк, медь, ртуть и т. п., которые, по всем имеющимся данным, удерживают молекулы аммиака и т. п. тел с меньшей прочностью, нежели платина, то можно ожидать, что переходы этих молекул от металла М к платине будет совершаться с особенной легкостью и могут быть прослежены с удобством.* Мы остановились в первую очередь на соединениях серебра.

Экспериментальная часть.

1. Хлороплатиниты аргентаминовых оснований.

1. Аммиачные соединения.

Известно, что соли серебра AgX способны удерживать различные количества аммиака и аминов, причем, если дело идет о соединении, находящемся в твердом состоянии, то число это находится в зависимости как от природы аниона X, так и от природы присоединяющегося к AgX вещества. Так к ляпису присоединяется *in statu* 3 молекулы аммиака, причем на ряду с $AgNO_3 \cdot 3NH_3$ известно также соединение $AgNO_3 \cdot 2NH_3$ ¹⁾. Хлористое серебро образует $AgCl \cdot 3NH_3$ и наряду с этим $2AgCl \cdot 3NH_3$ и $AgCl \cdot 2NH_3$ ²⁾; иодистое се-

¹⁾ Gmelin-Kraut 7. Aufl. V, 2, 68.

²⁾ *ibid.* 103.

ребро — $\text{AgI}2\text{NH}_3$, AgINH_3 и $2\text{AgI}\cdot\text{NH}_3$ ¹⁾. С другой стороны, ляпис образует с ортотолуидином соединения $\text{AgNO}_3\cdot 4(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ и $\text{AgNO}_3\cdot 2(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, с нитротолуидином $\text{AgNO}_3\cdot 4(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CH}_3)$, а с пиридином, $\text{AgNO}_3\cdot 3\text{Py}$ и $\text{AgNO}_3\cdot 2\text{Py}$ ²⁾. Хлористое серебро соединяется с этилендиамином в соотношении $2\text{AgCl}\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ и т. д... Что касается до растворов, то здесь, по крайней мере для аммиака работами Д. П. Коновалова ³⁾ и др. доказано, что каждый атом серебра удерживает строго определенное количество аммиака, именно две молекулы. В растворе образуется, независимо от природы взятого соединения, один и тот же комплексный катион $[\text{Ag}2\text{NH}_3]^+$. В нижеописанных опытах нам пришлось исходить из аммиачного раствора ляписа, следовательно, как раз из раствора с преобладающим, если не исключительным содержанием иона $[\text{Ag}2\text{NH}_3]$, и мы имели случай убедиться в том, что осадок, образующийся в таком растворе, благодаря введению аниона PtCl_4 , может обладать различным составом и свойствами, в зависимости от условий реакции. Если к раствору ляписа, пересыщенному аммиаком, прибавить раствор хлороплатинита калия, то выделяется обильный мелкокристаллический осадок желтовато-розового цвета. При промывании водой вещество это разлагается (см. ниже), а потому его рекомендуется промывать крепким водным аммиаком, затем спиртом и эфиром. Анализ его привел к формуле:



0,2690 гр. дали 0,2090 гр. $\text{Pt} + \text{AgCl}$; 0,1736 гр. дали 0,1346 гр. $\text{Pt} + \text{AgCl}$;
0,2570 гр. дали 20,1 куб. см. N (19°, 762 мм.).

Вычислено по формуле $\text{Pt} + \text{AgCl}$: 77,69; 77,53 N 9,0

Найдено » » 77,61 » 9,1

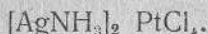
При тщательном промывании водой, предыдущее соединение теряет половину аммиака и приобретает чисто

¹⁾ *ibid*, 124.

²⁾ *ibid*, 155 и след.

³⁾ Ж. Р. Х. О. 31, 910, 598. (1899).

розовый цвет. Состав полученного таким образом нового тела в воздушно сухом состоянии отвечает формуле ¹⁾:



0,2105 гр. вещества дали 0,1725 гр. Pt+AgCl

0,3702 гр. вещества дали 16 куб. с. N (17°, 764 мм.)

Вычислено по формуле в % Pt+AgCl: 81,90 N 4,80

Найдено » % » 81,94 » 5,00

Во всех опытах определенные количества исходного вещества нагревались в открытых сосудах до определенной температуры, пока по внешнему виду взятого продукта нельзя было заключить о вероятной полноте превращения. Реакция во всех случаях протекает быстро и практически до конца.

Продукт реакции извлекался горячей водой, подкисленной HCl, и жидкость отфильтровывалась от нерастворимого остатка. В последнем может находиться, кроме хлористого серебра, соль Магнуса $[\text{Pt}4\text{NH}_3] \text{PtCl}_4$ и небольшие количества металлической платины, образующейся в результате полного разрушения комплексного соединения. Горячий фильтрат, при охлаждении выделяет осадок, в котором могут содержаться изомерные хлориды $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}]_2$, а также хлороплатинит соли Клеве $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Cl}]_2 \text{PtCl}_4$. Эти соединения легко разделяются друг от друга кристаллизацией и могут быть определены по внешнему виду и с помощью характерных реакций. Во втором фильтрате может заключаться хлорид I основания Рейзе, а также хлорид Клеве $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}^2$). Что касается до отделения AgCl от платины

¹⁾ Прежде чем была установлена легкая разлагаемость соединения высшего типа $[\text{Ag}2\text{NH}_3]_2 \text{PtCl}_4$ под влиянием воды, мы имели в руках это вещество, промытое небольшим количеством H₂O и потому содержащее некоторую примесь соединения $[\text{AgNH}_3]_2 \text{PtCl}_4$. С этим продуктом было произведено несколько предварительных опытов, на которых мы не будем здесь останавливаться, так как вслед за тем оба хлороплатината были получены в совершенно чистом состоянии и с ними были сделаны ниже описанные две серии опытов, давших вполне определенные результаты, притом согласные с ранее полученными предварительными данными.

²⁾ Наличие этих солей в растворах распознается при помощи хлороплатинита калия, дающего с первой солью зеленую соль Магнуса, а со второй — сажисто-розовый хлороплатинит Клеве.

и соли Магнуса, то оно легко достигается обработкой аммиаком на холоду. Из нерастворившегося остатка кипячением с водным NH_3 можно извлечь всю соль Магнуса, которая перейдет в раствор в виде хлорида I основания Рейзе.

I. Серия опытов.

В этой серии исходным материалом был чистый хлороплатинит $[\text{Ag}_2\text{NH}_3]_2 \text{PtCl}_4$. Результаты опытов сопоставлены в нижеследующей таблице.

№ опыта.	Навеска.	Температ. нагревания.	I остаток.	II остаток.	II фильтрат.	Изменение цвета при нагревании.	Потеря веса в %.
1	0,7501 гр.	100°	Соль Магнуса, AgCl .	—	Хлорид I основания Рейзе	Зеленое окрашивание.	—
2	1,1175 гр.	100°	Соль Магнуса, AgCl .	—	Хлорид I основания Рейзе	Зеленое окрашивание.	4,13%
3	0,5644 гр.	150°	Соль Магнуса, AgCl .	Хлорид II основания Рейзе	Хлорид I основания Рейзе	Зеленое, местами желтое окрашивание.	2,7%
4	1,0363 гр.	200°	AgCl .	Хлорид II основания Рейзе	Хлорид I основания Рейзе	Зеленое окрашив., быстро переходящее в желтое.	4,85%

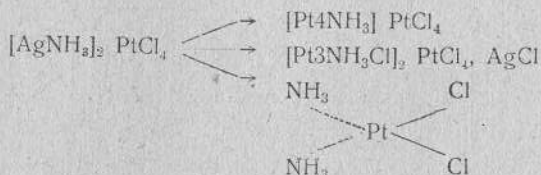
II серия опытов.

В этом случае материалом служил чистый хлороплатинит аргенто-монокламинового основания $[\text{AgNH}_3]_2 \text{PtCl}_4$. Вот результаты произведенных опытов ¹⁾:

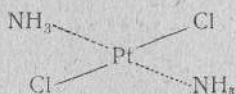
№ опыта.	Навеска.	Температ. нагревания.	I остаток.	II остаток.	III фильтрат.	Изменение цвета при нагревании.	Потеря в весе в %.
1	1,0238 гр.	60-75°	AgCl, соль Магнуса.	Хлороплатинит Клеве, хлорид Пейроне.	—	Зеленое окрашивание.	0,07%
2	1,5203 гр.	75°	Те же результаты, что и в опыте № 1.				0,07%
3	1,6509 гр.	100°	AgCl, соль Магнуса.	Хлорид II основания Рейзе.	—	Зеленое окрашивание.	0,32%
4	0,6503 гр.	100°	Те же результаты, что и в опыте № 3.				0,44%

¹⁾ Состав хлорида II основания Рейзе, получающегося при этой реакции, был проверен анализами (найдено 65,06 и 65,20% Pt вместо 65,00% требуемых теорией, и 23,47% хлора вместо 23,65%). Хлорид Пейроне был идентифицирован с помощью характерной реакции с концентрированной серной кислотой. Наличие хлорида I основания Рейзе была доказана действием K_2PtCl_6 , причем получилась соль Магнуса с содержанием Pt 64,7% (вместо теоретического 65%).

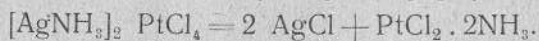
Из только что приведенных опытов следует, что переход аммиака от атома серебра к атому платины у хлороплатинитов аргентаминовых оснований легко происходит уже при сравнительно невысокой температуре. Для моноаминового соединения этот процесс имеет место уже при 60—70° и сопровождается образованием кроме AgCl зеленой соли Магнуса, хлороплатинита Клеве и хлорида Пейроне:



При более высокой температуре (100°) исчезают хлорид Пейроне и хлороплатинит Клеве, но взамен их появляется хлорид II основания Рейзе



В обоих случаях потеря аммиака ничтожна, и в соответствии с этим в продуктах реакции содержатся только платиновые комплексы, отвечающие составу $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Таким образом совокупность имеющих место превращений может быть выражена следующей суммарной формулой:



Что касается до превращения, которому подвергается хлороплатинит аргентодиаминового основания, то здесь в качестве нового продукта при всех температурах от 100—200° появляется хлорид I основания Рейзе, образование которого представляется вполне естественным, если принять во внимание большее содержание аммиака в исходном веществе.

При этом однако довольно значительная часть NH_3 выделяется в свободном состоянии, а потому наряду с реакцией, отвечающей суммарному уравнению:



частью происходят и другие процессы, совокупность которых может быть выражена вышеприведенным равенством



Весьма любопытно далее, что при 100° единственным спутником (кроме AgCl) хлорида I основания Рейзе является соль Магнуса; при 150° к этой последней присоединяется хлорид II основания Рейзе, а при 200° соль Магнуса совершенно исчезает, и продуктами реакции являются хлорид I и II оснований Рейзе.

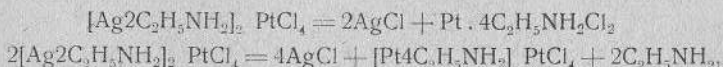
Таким образом во всех случаях хлорид II основания Рейзе появляется при более высоких температурах и видимо является вторичным продуктом. Это особенно бросается в глаза по отношению к хлороплатиниту $[\text{Ag}2\text{NH}_3]_2 \text{PtCl}_4$, для которого весьма вероятно образование хлорида II основания Рейзе за счет зеленой соли Магнуса. Такое заключение следует и из постепенного исчезновения этой последней из числа продуктов реакции при повышении температуры, и из последовательного изменения розовой окраски хлороплатинита сначала в зеленую, а затем в желтую.

Что хлорид II основания Рейзе не может в этом случае происходить от соли I основания $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, вытекает, не только из общеизвестных свойств этой соли, разлагающейся только около 250° , но и из специально поставленных в этом отношении контрольных опытов. Что касается до зеленой соли Магнуса, то способность ее при нагревании частично превращаться в хлорид II основания Рейзе нами доказана (см. выше). Правда эта реакция не имеет места ни при 150° , ни при 200° , а потому остается только допустить, что в изученной нами системе имеются какие-то каталитические агенты, понижающие температуру превращения.

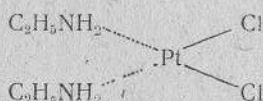
2. Этиламиновые соединения.

При осаждении раствора ляписа, пересыщенного этиламином, получается мелкокристаллический осадок не чисто розового цвета, после промывания небольшим количеством водного этиламина, за тем спиртом и эфиром, приблизительно отвечает составу $[\text{Ag}2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2 \text{PtCl}_4$. Это соединение при промывании водой еще легче, чем соответствующий аммиачный комплекс, теряет половину содержащегося в нем амина, переходя в $[\text{AgC}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2 \text{PtCl}_4$. Ни то ни другое вещество не было однако получено в совершенно чистом состоянии. Полученные таким образом препараты были под-

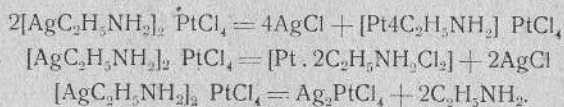
вергнуты нагреванию в условиях, указанных при соответствующих аммиачных соединениях. Исследование продуктов реакции производилось также при помощи вышеуказанных приемов. Нагревание происходило только при одной температуре 50—60°. В этих условиях ди-этиламиновое соединение легко подвергается превращению с образованием аналогов хлорида I основания Рейзе и зеленой соли Магнуса и с одновременным выделением части этиламина в свободном состоянии. Эти превращения могут быть выражены следующими уравнениями:



В тех же условиях хлороплатинит высшего типа дал начало образованию аналога зеленой соли Магнуса и *cis*-дихлордиэтиламин-платины, аналога хлорида Пейроне.



Кроме того некоторая часть исходного вещества разлагается с полной потерей амина и образованием серебряного хлороплатинита:



Последняя реакция ¹⁾ является отражением установленной нами особенности первичных аминов, в силу которой эти последние в комплексных соединениях удерживаются целым рядом тяжелых металлов с меньшей энергией, нежели аммиак ²⁾. В остальном, как легко видеть, атомные перегруппировки в этиламиновых комплексах представляют пол-

¹⁾ Л. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. Москва. 1906 г. Стр. 15.

²⁾ Образование в продуктах реакции хлороплатинита Ag_2PtCl_4 вытекало из того обстоятельства, что вытяжка, полученная при извлечении этих продуктов разбавленной соляной кислотой, дала с хлоридом I основания Рейзе зеленую соль Магнуса.

ную аналогию с теми явлениями, которые наблюдаются при соответствующих аммиачных производных ¹⁾.

Только что было указано на присутствие в числе продуктов перегруппировки хлороплатинита $[\text{Ag C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2\text{PtCl}_4$ *cis* дихлородиэтиламинплатины. Для распознавания этого вещества от изомерного *trans* соединения не существует цветной реакции, столь же характерной, как та, которая позволяет различать хлорид Пейроне от хлорида II основания Рейзе. Поэтому в данном случае мы воспользовались для определения стереохимической конфигурации другим приемом, основы которого были даны Н. С. Курнаковым в 1893 г. ²⁾. Согласно этому исследованию, соединения типа $[\text{Pt 2 A Cl}_2]$, отвечающие конфигурации *cis* при обработке тиомочевинной дают характерные желтые кристаллы $[\text{Pt 4 NH}_2\text{CSNH}_2]_2\text{Cl}_2$, при полном вытеснении компонента А, тогда как соответственные соединения, отвечающие конфигурации *trans* в тех же условиях образуют смешанные соединения $[\text{Pt 2 A. 2 NH}_2\text{CS. NH}_2]_2\text{Cl}_2$. Эта интересная правильность была проверена на аммиачных и на пиридиновых комплексах ($\text{A} = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

Кроме того, по опытам Н. С. Курнакова, этилендиаминовое соединение $[\text{Pt En Cl}_2]$, которому по способу своего образования и по теоретическим соображениям, следует приписать конфигурацию *cis*, ведет себя в согласии с правилом Н. С. Курнакова, т. е. образует тиомочевинное соединение с полным вытеснением этилендиамина. Проверка этого на этиламинных комплексах типа $[\text{Pt 2 C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}_2]$ показала, что оно вполне применимо и к данному случаю. Из *trans* соединения было получено при действии тиомочевинной безцветное кристаллическое вещество легко растворимое в воде, давшее при анализе цифры, отвечающие формуле $[\text{Pt. 2 C}_2\text{H}_5\text{NH}_2. 2 \text{NH}_2\text{CS. NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

0,0890 гр. вещества дали 0,0337 гр. Pt.

0,1118 гр. вещества дали 16 куб. с. N (19°, 763 мм.)

Вычислено по формуле в % Pt: 38, 37; N: 16, 52.

Найдено 37, 86; 16, 42

¹⁾ Наличие соединения $[\text{Pt4C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$, аналогичного хлориду I основания Рейзе, в продуктах превращения диаминового хлороплатинита была доказана по образованию краспорозового $[\text{Pt4C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2\text{PtCl}_4$ в солянокислой вытяжке, от прибавления K_2PtCl_4 . В этом осадке было определено содержание платины и оказалось отвечающим требованию теории.

²⁾ Ж. Р. Х. О. 25, 565, (7893).

Наоборот, изомерная *cis* модификация дала в тех же условиях желтые характерные кристаллы $[Pt\ 4\ NH_3\ \cdot\ CS\ NH_2]Cl_2$, в которых было найдено 34,07% Pt (вместо теор. 34,22) и 19,84% N (вместо теор. 19,66). Совершенно такое же отношение к тиомочевине показало и вещество, полученное при нагревании хлороплатинита $[Ag\ C_2\ H_5\ NH_3]_2\ Pt\ Cl_4$.

Для сравнения с хлороплатинитами аргентаминовых оснований, был изучен также хлороплатинат состава $[Ag\ 2\ NH_3]_2\ Pt\ Cl_6$. Это соединение получается при действии $H_2\ Pt\ Cl_6$ на избыток аммиачного раствора ляписа. Выделившийся осадок был промыт водным аммиаком, спиртом и эфиром и высушен на воздухе при комнатной температуре. Вещество представляет мелкокристаллический порошок желтоватого цвета.

0,2010 гр. вещества дали 0,1199 гр. Pt + Ag Cl.

0,1927 гр. вещества дали 13,7 куб. с. N (20°, 763 мм.).

Вычислено по формуле в % Pt + Ag: 59,4; N: 8,07.

Найдено 59,63; . . . 8,13.

Хлороплатинат был подвергнут в двух параллельных опытах нагреванию до 100° и до 170°. В отличие от выше-рассмотренных хлороплатинитов, здесь реакция сводится к простой диссоциации, к выделению аммиака в свободном состоянии:



В остатке получается почти чистый хлороплатинат серебра.

Такое отношение хлороплатината $(Ag\ 2\ NH_3)_2\ Pt\ Cl_6$ по видимому имеет главную свою причину в трудности, с которой связано взаимодействие аммиака с ионом $[Pt\ Cl_6]$, между тем как аналогичная реакция с ионом $[Pt\ Cl_4]$ совершается несравненно легче и ведет к вполне определенным продуктам, которые стали известны химикам, начиная с тридцатых и сороковых годов минувшего века.

На самом деле, как показали опыты одного из нас, взаимодействие аммиака, с хлороплатинитом аммония в водной среде вызывает на холоду главным образом гидролиз. При более высокой температуре получают аморфные продукты, представляющие из себя смесь трудно разделяемых друг от друга платиниатов и, только

работая в среде жидкого аммиака одному из нас совместно с Н. А. Владимировым удалось получить из $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_6$ на ряду с ранее полученной солью основания Дрекселя $[\text{Pt } 6 \text{ NH}_3] \text{X}_4$ также соли нового хлоропентаминового ряда $[\text{Pt } 5 \frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}] \text{X}_3$. Вполне аналогично хлороплатинату $(\text{Ag}2\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ по опытам Делепина ¹⁾ относится к нагреванию также хлороиридат $[\text{Ag } 2 \text{ NH}_3]_2 \text{Ir Cl}_6$, образующийся при действии водного аммиака на хлороиридат серебра. При нагревании до 103° аргентаминовое соединение теряет нацело весь заключающийся в нем аммиак, образуя обратно хлороиридат $\text{Ag}_3 \text{Ir Cl}_6$. Причина происходящей диссоциации в обоих случаях, для платинового и для иридиевого соединения, очевидно общая.

Известно в самом деле, что реакция между аммиаком и хлороиридатами идет быть может еще с большим трудом, нежели упомянутая выше реакция в ряду соединений четырехвалентной платины ¹⁾.

II. Соединения цинка.

Хлороплатинит $[\text{Zn } 4 \text{ NH}_3] \text{Pt Cl}_4$.

Из других металлов (кроме серебра) был пока исследован только цинк в виде хлороплатинита $[\text{Zn } 4 \text{ NH}_3] \text{Pt Cl}_4$. Этот последний был получен посредством осаждения хлороплатинитом калия аммиачного раствора хлористого цинка.

Быстро отфильтрованный продукт промывался на фильтре водным аммиаком, затем спиртом и эфиром.

Состав этого соединения, уже описанного в литературе был проверен определением в нем азота.

0, 2986 гр. вещества дали 31,15 куб. с. N ($21,5^\circ$ и 766 мм.)

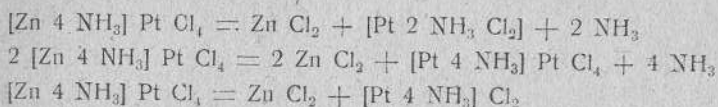
Вычислено по формуле в % N: 11,9

Найдено — " " 11,8

При нагревании хлороплатинита до 111° первоначально розовый цвет его постепенно переходит в зеленый. Исследование продуктов реакции показало, что здесь образуются:

¹⁾ С. R. 149, 1072—74, (1909).

хлорид Пейроне, соль Магнуса и хлорид I основания Рейзе ¹⁾. Образование этих соединений может быть представлено следующими уравнениями:



IV. Новый способ получения солей хлоро и бромоплато-триаминового ряда (солей ряда Клеве).

Л. А. Чугаева.

Среди металлоамиачных соединений двухвалентной платины, отвечающих общей формуле $\text{Pt X}_2 \cdot n \text{ NH}_3$, едва ли не наибольший интерес представляют соли, так называемого ряда Клеве, для которых $n=3$. Согласно теории Вернера, этим соединениям отвечает координационная формула $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{X}']\text{X}''$, указывающая на то обстоятельство, что из двух кислотных остатков только один— X'' легко подвижен и имеет характер иона, тогда как другой— X' прочно связан с атомом платины, иначе говоря находится в первой координационной сфере этого последнего, образуя комплексный одновалентный катион $[\text{Pt } 3 \text{ NH}_3 \cdot \text{X}']^+$. Этой особенностью солей ряда Клеве определяется для них возможность целого ряда своеобразных превращений, а для того случая, когда молекулы аммиака сполна или отчасти замещены молекулами различных аминов—возможность весьма интересных случаев изомерии.

К сожалению, до сих пор соли этого ряда оставались очень мало исследованными, главным образом по причине их малой доступности. Почти все, что мы знаем об условиях

¹⁾ Для исследования продуктов реакции, смесь последних растворяется в разбавленной соляной кислоте при нагревании. При этом соль Магнуса остается нерастворенной, а в раствор переходят остальные вещества, которые легко могут быть разделены друг от друга и распознаны с помощью приемов, указанных выше.