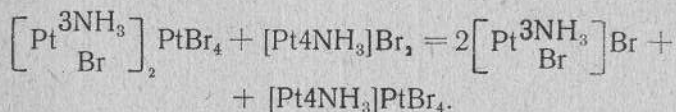


$\text{PtBr}_4$  и аналога зеленой соли Магнуса  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtBr}_4$ , не так давно описанного Биильманом и Андерсеном <sup>1)</sup>. Эту смесь извлекают горячей водой, подкисленной несколькими каплями  $\text{HBr}$ . Из горячего фильтрата (на фильтре остается бромоплатинит I основания Рейзе) выделяется тогда комплексная соль  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{Br}]_2\text{PtBr}_4$ , аналогичная хлороплатиниту Клеве. Она образует красивые фиолетовые пластинки и кристаллизуется с 1 мол. воды, которую теряет при  $100^\circ$ . Она довольно легко растворима в горячей воде. Из такого раствора бромид I основания Рейзе осаждает зеленую соль Биильмана и Андерсена, а в растворе получается бромобромид  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{Br}]\text{Br}$ :



Исследование вышеописанной реакции, применение ее к различным случаям и изучение ее механизма продолжается в нашей лаборатории.

## V. Об аммиачных соединениях платонитрита.

Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича (†).

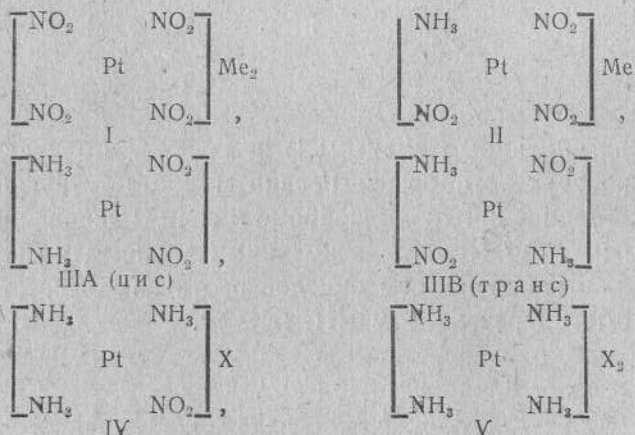
Хотя платиново-аммиачные соединения, отвечающие эмпирическому составу  $\text{Pt X}_2 \cdot n \text{NH}_3$  и происходящие от двухвалентной платины, были открыты еще в первой половине прошлого века Магнусом, Рейзе, и Пейроне, а впоследствии подробнее исследованы Клеве, Йоргенсенем, Косса, Вернером, Класоном и другими, однако до сего времени сравнительно полные и точные сведения имеются лишь о ряде соединений двуххлористой платины ( $x = \text{Cl}$ );  $\text{Pt Cl}_2 \cdot n \text{NH}_3$ . Наоборот, соединения аналогичного состава с другими кислотными остатками ( $X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{SO}_3, \text{SO}_4, \text{SO}_3\text{H}, \text{CO}_3, \text{C}, \text{O}_4$  и пр.) исследованы крайне неполно. В особенности почти отсутствуют данные, относительно условий перехода одних соединений в другие, перехода связанного как со взаимным замещением различных кислотных

<sup>1)</sup> Billmann & Andersen, Ber. 36, 1565 (1903).

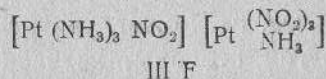
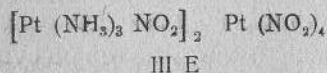
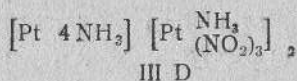
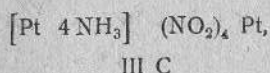
остатков, так и с изменением числа частиц  $\text{NH}_3$  в комплексной молекуле. Между тем изучение такого рода превращений представляет большой интерес, ибо обещает дать ценные результаты для характеристики комплексных соединений, прежде всего с точки зрения их структуры, которая и до сего времени составляет предмет спора, и во всяком случае, не может считаться выясненной во всех деталях. С другой стороны, изучение той зависимости, которая существует между степенью устойчивости комплексного соединения и его составом (числом молекул  $\text{NH}_3$  и характером остатков  $x$ ) представляет самостоятельный интерес с точки зрения представлений о главных и побочных единицах сродства и учения об электросродстве, развитого Абеггом и Бодлэндером. С экспериментальной стороны этот вопрос еще совсем недавно был предметом подробных исследований Эфраима, которые, впрочем почти не коснулись пока соединений платины и ее спутников.

В целях пополнения указанного пробела, в нашей лаборатории предпринят ряд исследований, к числу которых относится и предлагаемая работа, посвященная ближайшему изучению ряда аммиачных соединений платонитрита  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3$ .

Известные аналогии и теоретические соображения позволяют предвидеть в этом ряду существование следующих членов, которые мы расположим в порядке возрастающего содержания  $\text{NH}_3$  и для формулировки которых воспользуемся теорией А. Вернера:



Кроме того возможны еще полимеры, отвечающие тому же эмпирическому составу  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , что и изомеры III A и III B:

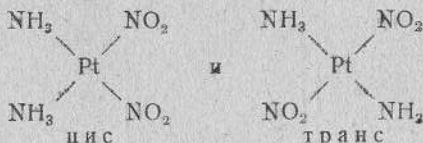


Из всего этого ряда, соединения, соответствующие формулам II, IV, III D, III E и III F, вообще еще не получены, остальные, хотя и известны, но сведения о них отличаются крайней неполнотой. Исключение до известной степени составляют только платонитриты  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \text{Me}_2$  (форм. I), сравнительно подробно изученные Лангом, Нильсоном и особенно Везе.

Мы поставили себе задачей, кроме более подробного изучения всего ряда и пополнения его получением недостающих звеньев, дать возможно полную характеристику изомерных соединений  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$  (III A и III B), и установить взаимную связь между этими последними, и другими изомерами общего состава  $\text{Pt} \cdot \text{X}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ .

### I.

#### Изомерные соединения

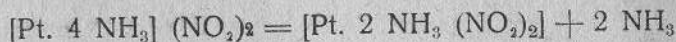


впервые описанные Лангом <sup>1)</sup> и Везе <sup>2)</sup>, получают по указанию этих авторов, нагреванием соответствующих хлористых соединений (соли Пейроне и соли II основания Рейзе) с  $\text{KNO}_2$  (или  $\text{AgNO}_2$ ) и несколькими каплями уксусной кислоты, или же действием окислов азота на соответствующие изомерные нитраты  $[\text{Pt} \cdot 2 \text{NH}_3 (\text{NO}_3)_2]$ .

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 83, 415 (1861).

<sup>2)</sup> Bull. [3] 27, 430 (1902).

Соединение, отвечающее конфигурации *транс*, может быть также получено из нитрита I основания Рейзе нагреванием до 140—150°:



Наконец Ланг получил вещество, отвечающее составу  $\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 (\text{NO}_2)_2$  при действии аммиака на платонитрит калия  $\text{K}_2 \text{ Pt} (\text{NO}_2)_4$ , а совсем недавно Везе показал, что то же соединение образуется при действии аммиака на растворимые оксалато-нитриты напр. на  $\text{K}_2 [\text{Pt C}_2 \text{ O}_4 (\text{NO}_2)_2]$ . Соединение, полученное таким образом, Ланг, а вслед за ним Везе считают за производное платозаммина, т. е. за относящееся к ряду *транс* по системе Вернера.

В пользу такого взгляда, (который впрочем Лангом <sup>1)</sup> был высказан лишь в предположительной форме) ни тем, ни другим автором не приведено скольконибудь убедительных данных, а между тем, приняв его, мы должны были бы допустить, что плато-нитриты существенно иначе относятся к аммиаку, чем хлорплатиниты, на которые, как известно, аммиак, а также органические амины действуют с образованием соединений *цис* ряда.

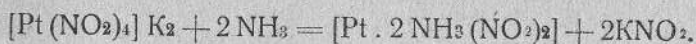
В виду сказанного, представлялось прежде всего интересным подвергнуть всестороннему изучению соединения общей формулы  $\text{Pt. } 2 \text{ NH}_3 (\text{NO}_2)_2$ , образующиеся, как при действии растворимых нитритов на хлориды Пейроне и II основания Рейзе, так и при действии аммиака на платонитрит калия. Относительно первых двух веществ имеется полное основание предполагать, что они отвечают той же конфигурации, как и исходные хлориды, что след. они являются соответственно *цис* и *транс* модификациями динитро-диамминплатины <sup>2)</sup>. Поэтому путем сравнения с ними представлялось возможным выяснить и строение третьего соединения, полученного Лангом и Везе при действии аммиака на растворимые платонитриты.

Прямой опыт показал нам, что прибавление аммиака к раствору платонитрита калия уже на холоду почти немедленно

<sup>1)</sup> Л. с.

<sup>2)</sup> Справедливость такого предположения подтверждается нижеприводимыми превращениями этих соединений, в особенности обратным переходом от них к *цис* и *транс* дихлор-диамминплатине.

влечет за собой выделение обильного осадка, состоящего из тонких почти бесцветных иголочек с выходом, близким к теоретическому. Реакция идет согласно уравнению:



Вещество может быть перекристаллизовано из горячей воды. Состав его отвечает формуле  $\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2$ :

Навеска 0,1495 : 0,0913 Pt

Навеска 0,1518 : 24,5 куб. с. азота (21°, 740 мм.).

Pt  $2\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2$ . Вычислено Pt : 60,76; N : 17,44.

Найдено Pt : 61,07; N : 17,79.

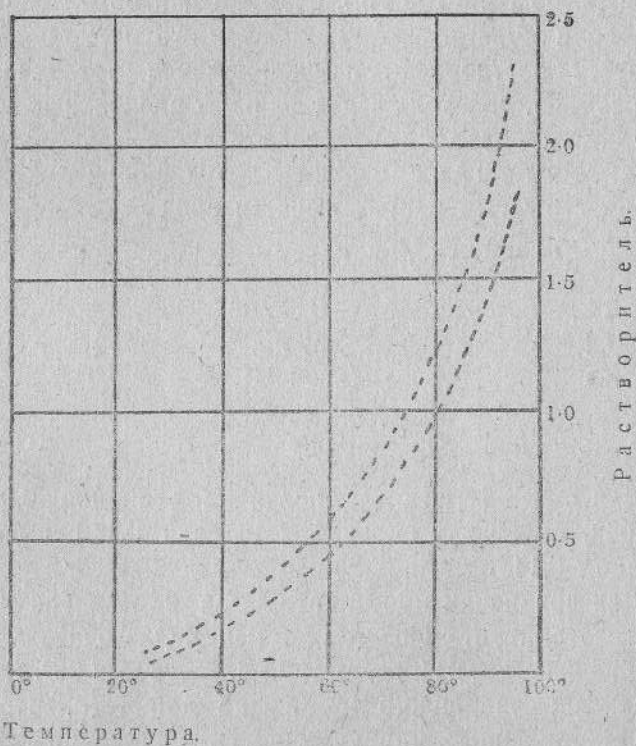
Для сравнения были приготовлены обе изомерные модификации  $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]$  действием нитрита натрия на хлориды Пейроне и II основания Рейзе в растворе, слегка подкисленном уксусной кислотой, при осторожном нагревании. Оба препарата были очищены кристаллизацией из горячей воды.

Сравнение всех этих препаратов показало, что уже по внешнему виду кристаллов, вещество Ланга и Везе, полученное из  $\text{NH}_3$  и  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ , ничем существенно не отличается от нитрита, полученного путем обменного разложения из соли Пейроне. В обоих случаях при кристаллизации из горячего водного раствора всегда выделяются длинные иглы, отличающиеся той особенностью, что они в свежеприготовленном состоянии обладают бледно-зеленым цветом, который при хранении постепенно переходит в бледно-желтый; затем он почти совершенно исчезает.

Вещество, испытавшее подобное изменение, после новой кристаллизации, опять принимает бледно-зеленый цвет, снова исчезающий при хранении <sup>1)</sup> и т. д.

<sup>1)</sup> Причина этого явления пока не выяснена. Возможно, что она кроется в каком-либо процессе изомеризации, что напр. в свежеперекристаллизованном веществе (или в части его) способ связи атома платины с группой  $\text{NO}_2$ -иной, нежели в веществе, которое сохранилось в течение некоторого времени в твердом состоянии. Пока однако нам не удалось найти каких-либо других отличий (кроме окраски) между препаратами, окрашенными в желтоватый и в бледнозеленый цвет. Всего вероятнее, что бледнозеленый цвет обуславливается минимальным количеством примеси появляющейся при перекристаллизации вещества из горячего водного раствора.

Наоборот, между соединением Ланга-Везе́ и нитритом, заведомо отвечающим конфигурации транс, существует довольно резкая разница. Транс данитро-диаммин-платина чаще всего кристаллизуется в широких и плоских призмах, или же в кристаллах равномерно развитых по всем направлениям, чего никогда не бывает с цис-изомером. Появления зеленоватого окрашивания у транс-изомера никогда не наблюдается.



Фиг. 1.

Вполне ясные черты различия между цис и транс-изомером были найдены при изучении растворимости этих тел в воде. В пределах между 25 и 95° растворимость первого изомера больше растворимости второго, хотя общий характер кривых (фиг. 1) в обоих случаях и является аналогичным.

Вот данные наших опытов:

В 100 гр. воды растворяется  
 цис изомера: при 25°: 0,082; при 63°: 0,56; — ; при 94,5°: 2,32  
 транс изомера: при 25°: 0,063; при 63°: 0,49; при 74°: 0,81; при 95°: 1,85.

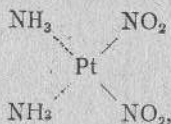
Более полное сравнение растворимости различных препаратов, произведенное при 25°, обнаружило следующее. Растворимость соединения Ланга—Везе практически совпадает с растворимостью цис изомера (0,082 гр. в 100 гр. воды) и существенно различается от растворимости транс изомера (0,063 гр. в 100 гр.). Если же для определения взять смесь соли Ланга-Везе' и заведомого цис изомера, то получается растворимость, свойственная последнему; другими словами, оба тела ведут себя как идентичные вещества. Наоборот, производя определение со смесью соединения Ланга-Везе' и транс изомером, мы получили величину, близкую к сумме растворимостей обоих изомеров.

При 25° в 100 гр. воды растворяется:

I	II	III
Pt 2NH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> цис	Вещество Ланга- Везе (из NH <sub>3</sub> и K <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )	Pt 2NH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> транс,
0,083	0,082	0,063.

Для смеси I+II была получена величина 0,0817 вместо 0,082, тогда как смесь II+III дала 0,146 вместо рассчитанной 0,145.

Для сравнения кроме того была определена растворимость платонигрита I основания Рейзе. Она оказалась весьма незначительной: 0,011 гр. в 100 гр. воды при 25°. Приведенных данных совершенно достаточно для того, чтобы считать установленным принадлежность соединения Ланга-Везе, вопреки мнению этих авторов, к ряду цис.

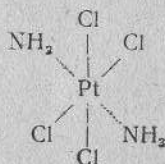
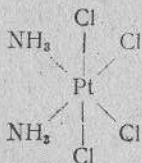


Мы считали однако полезным подтвердить этот вывод данными сравнительного химического исследования препаратов различного происхождения, тем более, что ближайшее изу-

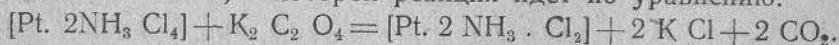
чение превращений в группе аммиакатов платонитрита, как уже было указано, всецело входило в нашу задачу.

Как было упомянуто выше, из всех соединений ряда  $PtX_2 \cdot nNH_3$ , а в частности из соединений, отвечающих общей формуле  $PtX_2 \cdot 2NH_3$  лучше других охарактеризованы те, для которых  $X = Cl$ , т. е. хлориды Пейроне и II основания Рейзе, а потому при определении конфигурации любого тела формулы  $PtX_2 \cdot 2NH_3$  надежнее всего можно сделать это, установив его филиацию с одним из хлоридов соответствующего состава.

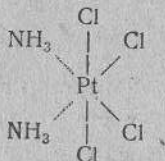
Непосредственное замещение  $NO_2$  группы хлором в наших соединениях повидимому невозможно. Оно однако легко может быть осуществлено косвенным путем. При действии соляной кислоты на цис и транс изомеры динитродиаминоплатины одновременно идет вытеснение нитрогруппы хлором и процесс окисления, благодаря которому платина переходит в четырех-валентное состояние. В результате получают вместо солей Пейроне и Рейзе продукты присоединения к ним хлора



а от этих последних уже нетрудно посредством восстановления перейти к самим хлоридам Пейроне и Рейзе. Для этой цели удобнее всего оказалось воспользоваться щавелевокалиевой солью, с которой реакция идет по уравнению:



Препарат II (из  $K_2 Pt(NO_2)_4$  и  $NH_3$ ), нагретый до кипения с десятикратным количеством соляной кислоты уд. веса 1,19, сначала перешел в раствор с голубовато-зеленым цветом; а затем из раствора выделился желтый кристаллический осадок, по внешнему виду, по данным анализа и по химическим превращениям идентичный с известным хлоридом Клеве:





Анализ препарата, перекристаллизованного из горячей воды, подкисленной HCl, дал такие результаты:

Навеска 0,1239 : 0,0550 Pt

Навеска 0,1682 : 0,2591 Ag Cl

Pt N<sub>2</sub> H<sub>6</sub> Cl<sub>4</sub> = Вычислено Pt : 52,60; Cl : 38,23.

Найдено Pt : 52,46; Cl : 38,13.

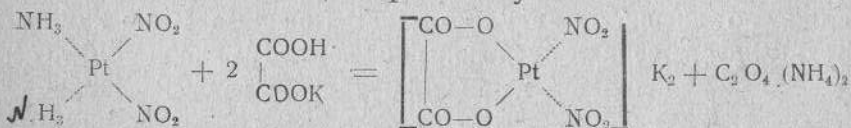
После кипячения со щавелевой кислотой в течение нескольких минут с последующим прибавлением к горячему раствору соляной кислоты, из жидкости выделились характерные кристаллы хлорида Пейроне, которые легко могли быть идентифицированы с помощью реакции, предложенной одним из нас (чернозеленое окрашивание от прибавления крепкой серной кислоты). Этими данными для препарата II, а следовательно и для идентичного с ним препарата I (из хлорида Пейроне и Na NO<sub>2</sub>) со всей возможной строгостью может считаться установленной конфигурация цис.

Изомерная модификация динитро-диамин-платины III при обработке соляной кислотой, как и следовало ожидать, дала соль Жерара, которая при восстановлении щавелевой кислотой перешла в хлорид II основания Рейзе:



Таким образом для препарата III была подтверждена конфигурация транс.

Весьма интересное различие между цис и транс модификациями динитродиамиин-платины проявляется в неодинаковом их отношении к нагреванию с кислым оксалатом калия. Между тем как из модификации цис при этом происходит полное удаление аммиака с образованием динитроплатозооксалата калия, впервые полученного Везе:



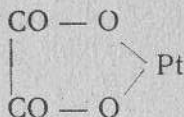
соответствующий транс изомер в тех же условиях почти не изменяется, при более же долгом нагревании дает продукты совершенно иного характера.

Комплексная соль  $[(C_2O_4)_2Pt(NO_2)_2]K_2$  была идентифицирована по образованию характерной труднорастворимой соли  $Pt\ 4\ NH_3$ ,  $[Pt(C_2O_4)(NO_2)_2]$ , (оранжево-желтые иголки), которую она дает с хлоридом I основания Рейзе, а также по реакции с аммиаком, при которой, в согласии с наблюдениями Везе, образуется цис-динитродиаминоплатина:



Перекристаллизованная из горячей воды, соль эта содержала 60,96% Pt вместо рассчитанных по теории 61,14%.

Приведенное различие между двумя модификациями динитро-диамина-платины может служить непосредственным доказательством цис-конфигурации одной из них и именно той самой, которой мы приписали эту последнюю. Дело в том, что по стереохимическим соображениям и согласно теории Вернера, образование циклической связи между атомом платины и остатками щавелевой кислоты



возможно в том только случае, если компоненты комплексной молекулы, на место которых вступает этот остаток, занимают по отношению друг к другу положение цис. Но остаток  $C_2O_4$  в данном случае вступает на место двух молекул  $NH_3$ , для которых таким образом и устанавливается взаимная ориентация цис.

Подобный прием не раз уже применялся А. Вернером и Пфейффером, и притом с выдающимся успехом, для определения стереохимической конфигурации комплексных соединений кобальта и хрома.

## II.

Известно, что изомерные хлориды Пейроне и II-го основания Рейзе при действии аммиака, переходят в хлорид I-го основания Рейзе:  $[Pt2NH_3Cl_2] + 2NH_3 = [Pt4NH_3]Cl_2$ .

При осторожном ведении реакции, именно, если избегать избытка аммиака и продолжительного нагревания,

можно изолировать в качестве промежуточного продукта соль Клеве  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{Cl}]\text{Cl}$  <sup>1)</sup>, хотя последняя обычно образуется лишь в самых незначительных количествах.

Отношение аммиака к транс-ди-нитро—диаммин-платине было изучено Лангом <sup>2)</sup>, который нашел, что в данном случае присоединения  $\text{NH}_3$  вообще не происходит. Что же касается до цис-изомера, то его отношение к  $\text{NH}_3$ , повидимому, ещё не было предметом изучения.

Изучая действие аммиака на оба изомера, мы пришли к заключению, что показания Ланга, перешедшие в справочные руководства, не отвечают действительности. На самом деле, и тот и другой изомер легко присоединяют по одной молекуле  $\text{NH}_3$ , причем можно без труда провести реакцию таким образом, чтобы единственным продуктом ее было соединение  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{NO}_2]\text{NO}_2$ , представляющее аналог хлоро-хлорида Клеве ( $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{Cl}]\text{Cl}$ ) и отвечающее схеме IV в вышеприведенном обзоре (стр. 71) возможных по теории Вернера аммиачных соединений плато-нитрита. Первоначально присутствие иона  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{NO}_2]^+$  в растворе было доказано получением характерного хлороплатинита  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{NO}_2]\text{PtCl}_4$ , а затем удалось выделить и самое соединение  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{NO}_2]\text{NO}_2$ .

0,5 гр. цис-динитродиаминоплатины нагревались на водяной бане с 15 куб. сант.  $8\frac{1}{2}\%$   $\text{NH}_3$  и с 15 куб. сант. воды при частом взбалтывании. При этом скоро все переходит в раствор; по охлаждении жидкость профильтровывалась и слегка подкислялась уксусной кислотой. Прибавление к ней 1 гр. хлороплатинита калия в нескольких кубических сантиметрах воды вызывало немедленное образование обильного кристаллического осадка семиножно-красного цвета, почти нерастворимого в воде и состоящего из маленьких блестящих табличек. По внешнему виду вещество это чрезвычайно напоминало хлороплатинит Клеве  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , и анализ его показал, что оно обладает совершенно аналогичным составом, отвечающим формуле  $[\text{Pt}3\text{NH}_3.\text{NO}_2]_2\text{PtCl}_4$ .

<sup>1)</sup> Ср. предыдущую статью Л. А. Чугаева.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33, 418.

Вещество не изменялось в весе при нагревании до 100 .

Навеска 0,1398 гр.: 0,0887 гр. Pt.

Навеска 0,1581 гр.: 18 куб. с. азота (22,° 740 мм.).

Навеска 0,1642 гр.: 0, 1009 гр. AgCl.

$Pt_3H_{18}N_8O_4Cl_4$ . Вычислено Pt: 63,54; N: 12,16; Cl: 15,39.

Найдено: Pt: 63,45; N: 12,49; Cl: 15,22.

Подобные же результаты были получены и в том случае, когда исходным материалом служила цис динитродиамин-платина, приготовленная из хлорида Пейроне и  $NaNO_2$ . Для этого случая анализ хлороплатинита дал такие результаты:

Навеска 0,1168 гр.: 0,0740 гр. Pt;

» 0,1485 » 0,0926 » Ag Cl.

Вычислено Pt: 63,54; Cl: 15,39.

Найдено: Pt: 63,37; Cl: 15,43.

Транс-динитро-диамин-платина также переходит в раствор при нагревании с водным аммиаком, хотя и несколько труднее, нежели цис-изомер.

Осаждение раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавлением хлороплатинита и в этом случае дало продукт, по всем своим свойствам, не отличимый от только что описанного соединения  $[Pt_3NH_3 \cdot NO_2]_2PtCl_4$ , что было подтверждено и анализом.

Навеска 0,1363 гр.: 0,0865 гр. Pt;

» 0,1366 » : 14,7 куб. с. азота (22°, 755 м.м.);

» 0,1464 » : 0,0905 гр. Ag Cl.

$Pt_3N_8H_{18}O_4Cl_4$ . Вычислено: Pt: 63,54; N: 12,16; Cl: 15,39.

Найдено: Pt: 63,46; » : 12,05; Cl: 15,31.

Идентичность препаратов хлороплатинита I — из цис и II — из транс динитродиаминоплатины была кроме того проверена посредством определения растворимости, причем оказалось, что при 25° в 100 гр. воды растворяется:

I.	II.	Смесь I+II.
0,072 гр.	0,077 гр.	0,078 гр.

Принимая во внимание, что хлороплатинит  $[Pt_3NH_3 \cdot NO_2]_2PtCl_4$  не особенно устойчив в водном растворе, согласие должно быть признано удовлетворительным.

Только что приведенные факты заставляют считать, что взаимодействие между изомерными модификациями динитро-диамин-платины и водным аммиаком действительно сопровождается образованием плато-нитро-триамино-нитрита:  $[Pt_2NH_3(NO_2)_2] + NH_3 = [Pt_3NH_3 \cdot NO_2] NO_2$ , причем наличие в растворе комплексного катиона  $[Pt_3NH_3 \cdot NO_2]^+$  доказывается посредством обменного разложения с  $K_2PtCl_4$ :  $2[Pt \cdot 3NH_3 \cdot NO_2] NO_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt_3NH_3 \cdot NO_2]_2 PtCl_4 + 2KNO_2$ .

Действие аммиака на  $[Pt_2NH_3 \cdot (NO_2)_2]$  очевидно сводится к вытеснению группы  $NO_2$  из внутренней координационной сферы атома платины во внешнюю.

Для того, чтобы иметь нитрит  $[Pt_3NH_3 \cdot NO_2]NO_2$  in substantia, жидкость, полученную растворением цис или транс динитро-диамин-платины в водном аммиаке, слегка упаривают на водяной бане (продолжительного нагревания следует избегать), охлаждают, отфильтровывают от выпавших кристаллов транс динитро-диамин-платины, и фильтрат осаждают большим количеством смеси спирта с эфиром. При этом выпадает бесцветный осадок, состоящий из тонких микроскопических иголочек и отличающийся большой растворимостью в воде. По своему составу и реакциям он вполне отвечает формуле  $[Pt_3NH_3 \cdot NO_2] NO_2$ .

Навеска 0,1409 гр.: 0,0818 гр. Pt;

0,1300 гр.: 23,5 куб. с. азота (21°, 767 мм.).

$Pt_3N_5H_9O_4$ . Вычислено Pt: 57,70; N: 20,71.

Найдено Pt: 57,65; N: 20,67.

Нитрит плато-нитро-триамина в водном растворе обнаруживает реакции, характерные для обоих ионов:  $[NO_2]^-$  и  $[Pt_3NH_3 \cdot NO_2]^+$ . С подкисленным раствором иодистого калия и крахмального клейстера он немедленно дает синее окрашивание от выделяющегося иода. С другой стороны, с  $K_2PtCl_4$  он образует описанный выше семино-розовый хлороплатинит. Изомерные модификации динитро-диамин-платины не дают этой реакции. Величина электропроводности нитрита ( $\mu = 96,5$ , при 25° и  $V = 1000$  л) также вполне согласуется с приписываемым ему строением <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См. следующую статью Л. А. Чугаева и Н. А. Владимирова.

Исходя из раствора нитрита  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2] \text{NO}_2$  может быть получен ряд других характерных производных, содержащих комплексный катион  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2]^+$

Бром-платинит  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2]_2 \text{PtBr}_4$  легко получается осаждением раствора нитрита бромоплатинитом калия  $[\text{K}_2\text{PtBr}_4]$ . Он выделяется в виде фиолетовых пластинок, нередко образующих своеобразные сростки с зубчатыми краями и по внешнему виду сильно напоминает только что описанный одним из нас бромоплатинит  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{Br}]_2 \text{PtBr}_4$ .

Навеска 0,1037 гр.: 0,0553 гр. Pt;

„ 0,1402 „ : 0,0747 Pt;

$\text{Pt}_3\text{N}_8\text{H}_{18}\text{O}_4 \text{ Br}_4$  Вычислено Pt: 53,26.

Найдено Pt: 53,33; 53,28.

Платонитрит  $[\text{Pt}3\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2]_2 \text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  может быть получен подобным же образом из  $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  и  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$ . Он образует иголки бледно-желтого цвета, трудно растворимые в воде.

Навеска 0,1102 гр.: 0,0668 гр. Pt;

„ 0,1229 „ : 18,9 куб. с. азота (18°, 766 мм.).

„ 0,1673 „ : 26,1 куб. с. азота (19,5° и 750,7 мм.).

$\text{Pt}_3 \text{N}_{13} \text{H}_{18} \text{O}_{12}$  Вычислено Pt : 60,76; N : 17,44.

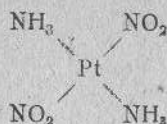
Найдено Pt : 60,62; N : 17,83; 17,58.

Интересно отметить, что это вещество представляет полимер, а именно тример динитродиамина-платины, существование которого предвидится теорией Вернера, что и было отмечено нами выше (схема III E на стр. 71).

Наиболее характерным свойством нитрита  $[\text{Pt} 3 \text{ NH}_3 \cdot \text{NO}_2] \text{NO}_2$  является его необыкновенно малая степень устойчивости. При 100° он чрезвычайно легко теряет 1 молекулу  $\text{NH}_3$ .

0,1564 гр. вещества после четырехчасового нагревания до 100° потеряли 0,0074 гр.; 0,1514 гр. потеряли 0,0073 гр., или в % 4,73 и 4,83%  $\text{NH}_3$ . Теоретически отщеплению 1 молекулы аммиака отвечает потеря в весе 5,03%.

Продукт, получающийся при этой реакции, по всем признакам оказался тождественным с транс—динитродиамина-платиной.



Это было подтверждено определением растворимости.

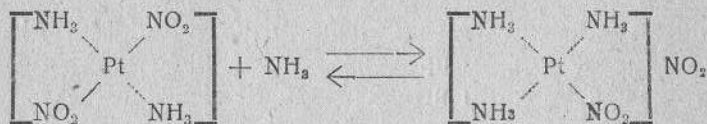
При 25° в 100 ч. воды растворяется 0,065 гр. продукта отщепления, тогда как для смеси его с препаратом транс-динитро-диамин-платины была получена весьма близкая величина 0,0653 гр.

Из сказанного видно, что представляется возможным легко осуществить изомеризацию цис—динитро-диамин-платины в соотв. транс-модификацию, путем последовательного присоединения и отщепления NH<sub>3</sub>.

Для этого нет даже надобности в выделении промежуточного продукта [Pt 3 NH<sub>3</sub> NO<sub>2</sub>] NO<sub>2</sub>. Достаточно растворить цис-модификацию в водном аммиаке и удалить избыток последнего кипячением раствора.

Если при этом исходить из транс модификации, то она же получается обратно. Вероятно, это обстоятельство и ввело в заблуждение Ланга, заставив его думать, что аммиак совершенно не действует на транс соединение.

В этом случае реакция между аммиаком и динитро-диамин-платиной становится практически обратимой:



равновесие сдвигается то в ту, то в другую сторону, в зависимости от того, увеличивается или уменьшается концентрация аммиака в растворе.

Малая устойчивость соединения [Pt. 3 NH<sub>3</sub> NO<sub>2</sub>] NO<sub>2</sub> приобретает особенный интерес, при сопоставлении со свойствами нитрита I-го основания Рейзе, которое по Лангу теряет аммиак лишь при 140—150° и, следовательно обладает явно меньшей упругостью диссоциации.

Если принять во внимание, что оба изомерных соединения [Pt. 2 NH<sub>3</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] не теряют аммиака не только при 140—150°, но и при более высокой температуре, то станет ясно, что мы имеем здесь тот своеобразный случай, когда

упругость диссоциации комплексного аммиаката с повышением содержания  $\text{NH}_3$ , сначала увеличивается, а затем вновь понижается. Максимум упругости приходится как раз на открытое нами соединение  $[\text{Pt.} (\text{NH}_3)_3, \text{NO}_2] \text{NO}_2$ .

Поразительная легкость с которой происходит отщепление  $\text{NH}_3$  из соединения  $[\text{Pt.} 3 \text{NH}_3. \text{NO}_2] \text{NO}_2$  становится понятной с точки зрения координационной теории Вернера, если в то же время принять во внимание резко выраженную тенденцию нитритной группы к вступлению в непосредственное сочетание с атомом платины.

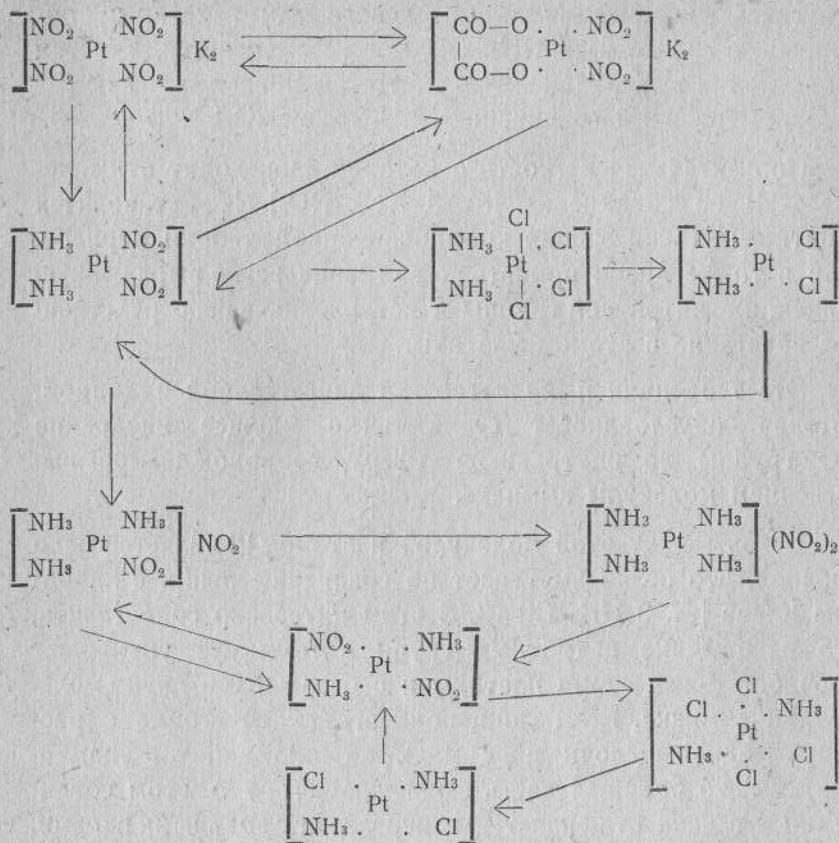
Эта тенденция и является той двигательной причиной, которая обуславливает столь легко идущее внедрение  $\text{NO}_2$  группы во внутреннюю сферу, сопровождаемое вытеснением молекулы аммиака.

Связь между этой молекулой и атомом Pt является мало прочной, что резко выступает по сравнению напр. с хлоридом Клеве  $[\text{Pt.} 3 \text{NH}_3 \text{Cl}] \text{Cl}$ . С этим интересно сопоставить, что нахождение нитритных групп в молекуле уменьшает прочность связи атома платины и с остальными двумя молекулами аммиака. Если напр. подвергнуть перегонке с раствором едкой щелочи и с модификацию динитро-диамин-платины, то большая часть заключающегося в этом соединении аммиака отщепляется и переходит сводяными парами. Ничего подобного не происходит с хлоридом Пейроне  $[\text{Pt.} 2 \text{NH}_3. \text{Cl}_2]$ , в которой на месте нитритных групп находятся атомы хлора.

Систематическое исследование подобного рода влияния, сказываемого насыщением определенных единиц валентности (главных по Вернеру) данного атома, на степень прочности, с которой этот атом в состоянии удерживать остальные компоненты комплексной молекулы (при помощи побочных связей по Вернеру), бесспорно представляет большой интерес для выяснения химической природы комплексных соединений.

В заключение сопоставим в виде общей схемы те взаимные соотношения и переходы между аммиакатами платонитрита и другими комплексными соединениями платины, которые были установлены в настоящем исследовании.





## VI. Об изменении электропроводности в ряду аммиачных соединений плато-нитрата.

Л. А. Чугаева и Н. А. Владимирова.

Известно, какое выдающееся значение имело изучение электропроводности в развитии наших взглядов на химическую природу и строение комплексных соединений. Кривые, приведенные в работах Вернера и Миолати, наглядно представляющие ход изменения молекулярной электропроводности комплекса в зависимости от содержания в нем аммиака, сделались классическими. К сожалению однако, в силу технических затруднений, число полных рядов, т. е.