

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

С. М. ИЕРГЕНСЕН

О СТРОЕНИИ ПЛАТИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

(Перевод Е. М. Гринберг под редакцией А. А. Гринберга)¹

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ныне переведенная статья Иергенсена представляет собой классическое исследование, лежащее в основе всех наших современных сведений по химии комплексных соединений двухвалентной платины. Она имеет громадную ценность как собрание прочно установленных экспериментальных фактов, касающихся способов получения и превращений изомерных солей платодиамминового и платотетрамминового рядов. Эти факты полностью сохраняют свое значение и до настоящего времени. Теоретические соображения Иергенсена относительно природы изомерии соединений типа Pt₂A₂X₂ и соответствующих смешанных тетрамминов, напротив того, представляют, главным образом, исторический интерес, причем, однако, необходимо отметить, что и господствующие ныне стереохимические представления Вернера базируются на фактах, установленных Клеве и, особенно, Иергенсеном.

Помимо сказанного, предлагаемое исследование чрезвычайно поучительно в смысле законченности и исключительного тщательного многостороннего изучения полученных соединений.

При внимательном чтении работы Иергенсена можно усмотреть в ней целый ряд глубоко-интересных тем для дальнейшего исследования, полностью сохранивших свою актуальность еще и теперь. Из таких тем особенно следует упомянуть работы по изучению оптических свойств солей типа Магнуса, работы по выяснению природы действия хлорплатиновой кислоты на изомерные платодипиридин-дихлориды, вопросы по изучению продуктов взаимного сочетания соединений двух- и четырехвалентной платины, по детальному исследованию производных трехвалентной платины и т. п. Некоторые из этих тем уже намечены к дальнейшей разработке в Институте по изучению платины и других благородных металлов.

Для свободного чтения статьи Иергенсена необходимы некоторые пояснения к применяемой им номенклатуре и способам обозначения некоторых соединений, а также операций.

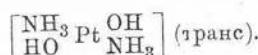
Так, необходимо иметь в виду, что „платосемидиаммины“ (напр. платосемидиамминхлорид, платосемидипиридинхлорид, платосемидиэтиламинхлорид и т. п.) — это производные основания Пейроне, которому соответствует ныне общепринятая формула Вернера



и его аналогов, в которых аммиак замещен другими аминами.

¹ Journ. f. prakt. Chem., 33, 1886, 489.

Напротив того „платозаммины“ — это производные второго основания Рейзе



„Платодиаммины“ — это производные первого основания Рейзе $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{OH})_2$ и его аналогов, получающихся путем полного или частичного замещения молекул аммиака другими аминами.

Соли типа Магнуса, ныне обозначаемые координационными формулами



Иергенсен пишет в виде двойных солей соответствующего „платодиаммина“ (ныне эти соединения рационально называются платотетрамминами) с хлористой платиной PtCl_4 , отделяя составные части соединения друг от друга запятой.

При описании оптических свойств исследуемых соединений, в частности дихроизма, Иергенсен постоянно пользуется обозначениями \parallel и \perp . \parallel — обозначает пучек лучей, параллельных главной оси кристалла, а \perp — пучек лучей, перпендикулярных главной оси.

A. Гринберг

Грэм¹ впервые, приблизительно, в 1840 г. высказал мысль, что металло-аммиачные соли, содержащие эквивалентные количества металла и аммиака, могут быть рассматриваемы как соли аммония, в которых одна четвертая часть водорода замещена металлом. Подобно тому, как хлористый водород, соединяясь с аммиаком, образует хлористый аммоний, безводная хлорная медь, CuCl_2 , жадно воспринимает 2 молекулы аммиака. В соответствии с этим образующееся соединение может быть рассматриваемо как напаштырь, в котором четвертая часть водорода заменена медью следовательно как хлорид радикала, который может быть назван купрараммонием. Что же касается рассмотрения тех аммиакатов металлов, которые содержат более 1 молекулы аммиака на каждый эквивалент металла, то на этот счет Грэм не высказывал никаких соображений, и строение этих соединений представлялось невыясненным.² Только в 1851 г. Гофман³ подал мысль (и то весьма осторожно), что и эти соединения могут быть формулированы, как аммонийные соли, в предположении, что водород аммония может быть замещен также аммонийной группой. Эта идея имела гораздо больший успех, чем ее автор мог себе, вероятно, вообразить, и послужила исходным пунктом для множества фантастических соображений, особенно насчет строения платиново- и кобальтово-аммиачных соединений. Следует, однако, заметить, что эта мысль никогда не была проверена опытным путем. К тому же, почти ни один из авторов, подробнее экспериментально занимавшихся этими соединениями, не соглашался

¹ В его Elements of chemistry.

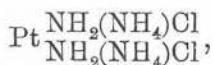
² См., напр., курс Graham'a в переводе Otto, 2, 1840, 741, а также Jahresberichte Berzeliusa.

³ Philos. Trans., 2, 1851, 357.

рассматривать их как частично замещенные аммонием аммонийные соли. Бломстранд¹ даже определено протестовал против этого возврения, как несовместимого с электрохимическим характером атома азота. Однако, эта мысль экспериментально никогда опровергнута не была. Это обстоятельство и побудило меня поставить нижеописанные опыты.

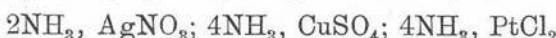
Совершенно очевидно, что самая возможность предложенной Гофманом трактовки металло-аммиачных соединений обусловлена наличием в составе комплекса молекул аммиака, водород которых может еще подвергнуться замещению. Поэтому, если бы оказалось возможным получить аналоги металло-аммиачных солей, т. е. соединения, обладающие в существенных чертах подобными же свойствами, а следовательно, и подобным строением, с помощью аминов, в которых все три водорода уже предварительно замещены, то тем самым была бы доказана несостоятельность точки зрения Гофмана.

В связи с работой Бломстранда,² касающейся полученных Андерсоном соединений платиновых солей с пиридином (относящейся, правда, только к соединениям с 1 молекулой пиридина на 1 эквивалент металла), а также и с моей предыдущей работой о дихлоротетрапиридин-родиевых солях,³ я, в качестве третичного амина, избрал пиридин. Последний особенно пригоден для намеченной цели именно потому, что он, вместо 3 атомов водорода аммиака, содержит прочный замкнутый комплекс атомов, чем он и отличается выгодно от других третичных аминов. Правда, надо сказать, что вывод о несостоятельности аммонийной теории, в частности о том, что нельзя представлять хлорид первого основания Рейзе в виде



мог бы быть сделан уже на основании наблюдений Кагура и Галля,⁴ установивших существование триэтилфосфинового соединения, аналогичного хлориду первого основания Рейзе.

На это все же можно было бы возразить, что подобно тому, как хлорид первого основания Рейзе содержит аммоний вместо водорода, так и триэтилфосфиновое соединение могло бы содержать тетраэтилфосфоний, вместо этила. Однако, если бы удалось доказать, что существуют пиридиновые соединения, которые, например, соответствуют



и аналогичны этим аммиачным соединениям, то вышеуказанная теория была бы опровергнута. Ниже я покажу, что такие пиридиновые соединения могут быть изготовлены без всяких затруднений. То из них, которое соответствует указанному аммиачному соединению азотокислого серебра,

¹ Ber. 4, 46.

² Chemie der Jetzzeit, 409 и далее.

³ Journ. f. prakt. Chem., 27, 478.

⁴ C. R., 70, 1881.

образует красивые бесцветные, легко плавающиеся иглы. При этом следует отметить, что кроме того азотокислое серебро дает также соединение с 3 молекулами пиридина, совершенно так же, как и с 3 молекулами аммиака. Пиридиновое соединение, соответствующее $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, такого же темносинего цвета. Подобно тому, как $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ не растворяется в концентрированном аммиаке, так пиридиновое соединение не растворяется в пиридине. Соответствующая серноватисто-кислая соль прекрасно кристаллизуется и трудно растворима, совершенно на подобие аммиачного аналога. Полученный впервые Миллоном и Комайлем, позднее более подробно исследованный Томсеном хлороплатинит купритетрамминового основания (в некотором роде соль Магнуса, в которой радикал Pt_4NH_3 заменен радикалом Cu_4NH_3), тоже имеет совершенного аналога в ряду пиридиновых соединений. Соответствующая хлориду первого основания Рейзе пиридиновая соль во всех отношениях оказывается ему аналогичной: она бесцветна, прекрасно кристаллизуется и образует с хлористой платиной нерастворимую двойную соль, соответствующую соли Магнуса. Если нагревать соль $\text{PtPyr}_4\text{Cl}_2$, то она, совершенно аналогично платодиамминхлориду, теряет 2 молекулы пиридина и дает соединение $\text{PtPyr}_2\text{Cl}_2$, совершенно соответствующее хлориду плато-заммина (хлориду второго основания Рейзе). Изомерным с вышеуказанный пиридиновой солью является другое соединение, соответствующее желтому хлориду Пейроне и аналогично ему образующееся при действии пиридина на хлористую платину. Поэтому не может быть никаких сомнений насчет аналогии вышеуказанных пиридиновых солей с соответствующими аммиачными солями. Строение этих классов соединений в соответствии с этим тоже должно быть идентичным. Так как, однако, пиридиновые соединения никак нельзя рассматривать как пиридиновые соли, в которых водород частично замещен $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}$, то нет также более оснований считать металло-аммиачные соли аммонийными солями, водород которых частично замещен аммонием.

По этой причине отпадает также высказанное Одлингом¹ предположение, что менее устойчивые металло-аммиачные соли построены иным образом, нежели более прочные. Так, например, он считал, что аммиакат хлорной меди имеет строение $2\text{NH}_3 \cdot \text{CuCl}_2$, в то время как аммиакат хлористой платины² имеет строение, выражаемое формулой



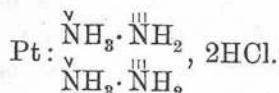
Точно также несостоительными оказываются формулы строения более богатых аммиаком платиновых оснований, которые были предложены Одлингом³ почти одновременно с только что приведенными. Во всяком

¹ Chem. News, 1870, 269.

² Что таковых имеется два, Одлинг упускает из виду.

³ Chem. News, 1870, 289.

случае, Одлинг недостаточно ясно формулировал свои воззрения.¹ Для объяснения природы платиновых солей, содержащих 2 молекулы аммиака на 1 эквивалент платины, он допускает существование одновалентного радикала $(H_2N)H_3N$ и дает, например, хлориду второго основания Рейзе формулу строения $Pt(H_5N_2)_2 \cdot 2HCl$. Я предполагаю, что Одлинг представлял себе эту формулу в виде



Но в этом случае она не содержит в себе ничего нового; она только тем отличается от прежде данной Бломстрандом, что Одлинг рассматривает соединение как солянокислый аммиак, в то время, как Бломстранд считает его замещенным хлористым аммонием. Здесь также существование аналогичного пиридинового соединения решает вопрос в пользу воззрения Бломстрауда. Точно так же осуществление синтеза соединений азотнокислого серебра с пиридином выявляет несостоительность смелых формул строения, которые Рейхлер² считал возможным прилагать к соединениям солей серебра с аммиаком.

Таким образом, из изложенных выше воззрений относительно строения металло-аммиачных солей остаются в силе только два: то, согласно которому они являются молекулярными соединениями, и то, которое развивал Бломстранд в „Chemie der Jetzzeit“ и позднее. Мне представляется, что первое из этих воззрений можно, по крайней мере, пока оставить без рассмотрения по следующим трем соображениям: во-первых, понятие „молекулярное соединение“ не поддается достаточно точному определению и нуждается в дальнейшем научном обосновании; далее, это воззрение совершенно не в состоянии объяснить многочисленные изомерии, встречающиеся среди этих соединений; и, наконец, оно противоречит всему поведению металло-аммиачных солей, которое сплошь характеризует их как соли аммониевых оснований.

Только Бломстранд придал этим соединениям строение, которое в достаточной мере удовлетворительно объясняет совокупность их свойств. Его взгляды блестательно выдержали испытание в смысле доказательства их плодотворности, так как, например, почти одновременно работавший в том же направлении Клеве, значительно расширявший область платиновых оснований, сумел объяснить вновь найденные им, а также точнее исследованные прежде установленные факты на основании теоретических соображений Бломстрауда.

Теория Бломстрауда превосходит все остальные теории прежде всего в том отношении, что она в состоянии дать ответ на вопрос, остав-

¹ Ср. также Бломстранд, Ber., 4, 45.

² Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent, 1885.

вавшийся непонятным в свете всех остальных теорий, а именно, почему более устойчивые металло-аммиачные соли по своему характеру соответствуют четырехзамещенным аммониевым солям, хотя в них замещению металлом или металлоподобным радикалом подверглась только одна четверть водорода. Аналогия с четырехзамещенными аммониями проявляется не только в том, что соответствующие гидраты окиси не могут быть получены с помощью едкого кали или едкого натра, но лишь из сульфатов с помощью гидрата окиси бария или из галоидных солей посредством взаимодействия с влажной окисью серебра. Полученные таким образом гидраты окисей представляют собой чрезвычайно сильные основания, которые омылают жиры, притягивают из воздуха углекислоту, выделяют из солей большинства металлов гидраты окиси уже на холodu, а также выделяют из аммонийных солей аммиак. Упомянутая аналогия ясно видна также в том, что величина теплоты нейтрализации этих соединений вполне совпадает, как уже показал Томсен¹, с величиной теплоты нейтрализации органических четырехзамещенных аммониевых оснований, а также гидратов щелочных металлов. В случае пиридиновых соединений эта аналогия не возбуждает удивления, ибо они сами являются четырехзамещенными (при азоте) соединениями. Так как, однако, металло-аммиачные соли ведут себя подобным же образом, и им по необходимости должно быть приписано строение, аналогичное строению пиридиновых соединений, то становится ясным, что характерные особенности четырехзамещенных аммониевых оснований определяются не замещением всех водородных атомов аммония, но лишь замещением одного определенного атома. Нам определенно известно, что все пять единиц сродства пятивалентного азота не идентичны. Бломстранд² метко охарактеризовал это обстоятельство такими словами: „Водородистого азота $\text{H.NH}_3\text{H}$ не существует. В соединении $\text{H.NH}_3\text{Cl}$ NH_4 несомненно обладает свойствами щелочного металла. У многоатомных образующих радикалы элементов экстрарадикальные сродства вообще в электрохимическом смысле отличаются от интрапарадикальных, причем у азота это выражено в значительно большей степени, чем у углерода“. Поэтому представляется вполне естественным, что один экстрарадикальный атом водорода очень легко может быть замещен металлами, и именно этим объясняется такое легкое образование металло-аммиачных солей. Если же сродство металла к электроотрицательному элементу или радикалу слишком велико, то металло-аммиачные соли либо совсем не образуются, либо оказываются очень неустойчивыми. Наиболее устойчивые металло-аммиачные соли образуются только металлами со слабо выраженным электроположительным характером. Соединения, в которых металлом замещен аммиачный водород, в противоположность вышеупомянутым, относительно редки и отличаются неустойчивостью. Так,

¹ Thermochem. Untersuch., 1 399 ff., 428.

² Ber. 4, 46.

в ряде случаев они разлагаются уже водою, например, Zn_3N_2 , ZnH_4N_2 . Только ведущая себя во многих отношениях совершенно своеобразно ртуть образует солеобразные соединения, где металлом замещен несомненно аммиачный водород. Иначе обстоит дело со спиртовыми радикалами. Они в электрохимическом отношении стоят между металлами и водородом; их соли являются нейтральными соединениями так же, как и растворимые гидраты их окисей. Они способны потому замещать как аммиачный водород, так и, так сказать, „металлоподобный“ водород аммонийных солей. Так как замещенные аммиаки к тому же летучи и очень устойчивы, то четырехзамещенные аммонийные соли могут быть получены только после замещения всего аммиачного водорода. Гидраты окисей этих сполна замещенных аммониев ведут себя как гидраты окисей металло-аммиачных оснований.

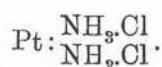
Но даже в принятом Бломстрандом и Клеве строении платиновых оснований кроется весьма значительный элемент произвола, затрагивающий целый ряд типов платиновых солей (все платово- и платинамминовые соли, а также все плато- и платинсемидиамминовые соли).

Нам известны два соединения, обладающих формулой $(Pt, 2NH_3)Cl_2$, а именно, хлорид второго основания Рейзе и желтый хлорид Пейроне, изомерия которых сперва была доказана Пейроне,¹ а затем еще определенное подтверждена Клеве.² Этот последний показал также, что теория Бломстранда требует двух соединений такого состава, а именно:



По причинам, которые я тотчас изложу, Клеве приписал хлориду второго основания Рейзе первую, а хлориду Пейроне — вторую формулу. Бломстранд³ присоединился к этому воззванию и сохранил для хлорида второго основания Рейзе название платозамминхлорид. Хлорид же Пейроне был им назван платосемидиамминхлорид. Между тем в сущности не было приведено достаточно убедительных доказательств правильности распределения этих двух формул между обоими соединениями. Во всяком случае Клеве⁴ пытался экспериментально подтвердить свое допущение, но произведенные им в этом отношении наблюдения, какой бы интерес и важность они ни представляли в других отношениях, в настоящем вопросе не обладают достаточной убедительностью. Он рассуждает следующим образом:

* Хлорид второго основания Рейзе должен иметь строение:



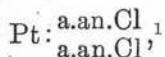
¹ Ann. Chem. Pharm., 61, 179.

² Oefvers af K. Svenske, Vet. Akad. Förhandl., 1870, 783.

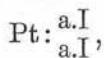
³ Там же, стр. 791.

⁴ Там же, стр. 884 и далее. K. Svenske, Vet. Akad. Handl., 10, № 9, 1872, S. 6 u. 72 ff.

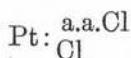
Доказательством этого, по Клеве, служит то, что он дает с анилином соль, которой должно быть приписано строение



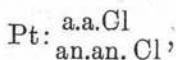
ибо при кипячении с иодистым калием она теряет анилин и переходит в иодид



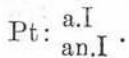
соответствующий хлориду второго основания Рейзе. Хлорид Пейроне соответственно должен изображаться формулой



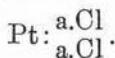
Это следует, согласно Клеве, из того факта, что данное соединение, сочетаясь с анилином, дает изомерный с вышеописанным продукт, который должен иметь строение



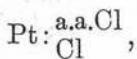
ибо при кипячении с иодистым калием он теряет одновременно анилин и аммиак и дает соединение



Однако, легко убедиться в том, что эти данные в такой же мере не доказывают строения хлоридов Пейроне и второго основания Рейзе, в какой наблюдения Рейзе. относительно того, что платодиамминхлорид при сухом нагревании переходит в платозамминхлорид, а при нагревании с водным иодистым калием — в соответствующий иодид, или наблюдения Пейроне относительно превращения платодиамминхлорида в хлорид второго основания Рейзе при выпаривании с концентрированной соляной кислотой — не доказывают того, что хлорид второго основания Рейзе действительно построен как

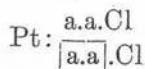


Действительно, если принять на минуту, что хлорид второго основания Рейзе имеет формулу

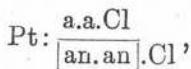


¹ Для краткости в дальнейшем приняты следующие обозначения: $\text{NH}_3 = \text{a}$, анилин = an, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{p}$ или Руг, этиламин = e, метиламин = m, нормальный пропиламин = rg, замещенный аммиак вообще = s.

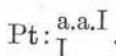
то его образование при описанных реакциях Пейроне и Рейзе объяснялось бы отщеплением из соединения



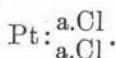
двух обведенных рамкой аммиаков. При взаимодействии с анилином должно было бы получиться соединение



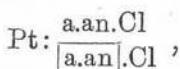
которое при нагревании с иодистым калием теряло бы обведенный анилин с образованием



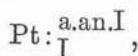
Хлорид Пейроне в этом случае изображался бы формулой



Его взаимодействие с анилином привело бы к

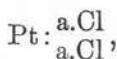


а нагревание этой соли с иодистым калием дало бы

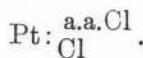


при одновременном отщеплении аммиака и анилина. Нет никаких определенных оснований ожидать, чтобы реакция шла именно по схеме Клеве. Доказательство его содержит в себе petitio principii.

Однако, из данных Клеве все же с несомненностью следует, что изомерия хлоридов Pta_2Cl_2 основана на том, что один из изомеров имеет строение



а другой

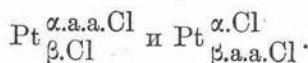


Это, между прочим, никоим образом не является непосредственным следствием теории Бломстранда. Можно было бы думать, что обе единицы

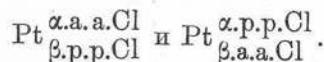
сродства двухвалентной платины различаются по природе. Тогда атом двухвалентной платины можно было бы выразить символом



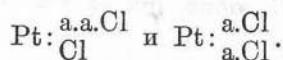
а изомерия хлоридов изображалась бы символами



При таком представлении уходящие при реакциях Рейзе и Пейроне амины должны были бы быть связаны друг с другом, и при этих реакциях никоим образом нельзя было бы получить смешанных соединений типа $\text{Pt}(a.an)\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(a.p)\text{Cl}_2$ и т. п. Тем не менее такие соединения безусловно получаются, как это с несомненностью вытекает из опытов Клеве, а также из моих опытов, описанных ниже. К тому же, если бы представление о различающихся валентностях было справедливо, то при взаимодействии хлорида Пейроне с пиридином и пиридиновой соли Пейроне с аммиаком должны были бы получиться два различных соединения, а именно



При соответствующей обработке хлорида второго основания Рейзе и его пиридинового аналога тоже должны были бы образоваться два соединения и притом идентичные с только что упомянутыми. Однако, это находится в резком противоречии с моими нижеописанными экспериментальными данными: хлорид Пейроне с пиридином и пиридиновая соль Пейроне с аммиаком дают одно и то же соединение. Хлорид второго основания Рейзе с пиридином и его пиридиновый аналог с аммиаком также дают одно и то же соединение, притом резко отличное от получаемого из солей типа Пейроне. Таким образом, изомерия хлоридов Пейроне и Рейзе не может быть объясняема принятием различия двух валентностей платинового атома. Она, без сомнения, основана на представлении, отображаемом символами



Мы только не знаем, которому из двух хлоридов должна быть присуждена первая и которому вторая формула. Я хочу попытаться несколько ближе подойти к этому вопросу.

Так как хлорид Пейроне получается непосредственно из хлористой платины и аммиака, и так как одновременно образуются и другие изомеры (соль Магнуса и двойная соль платомонодиамминхлорида Клеве с хлористой платиной), то из его способа образования вряд ли можно вывести

какие-либо заключения относительно его строения.¹ Хлорид второго основания Рейзе, наоборот, получается отщеплением двух молекул аммиака от платодиамминхлорида. Между тем, после получения аналогичного пиридинового соединения, платодиамминхлориду вряд ли может быть приписано какое-нибудь строение, которое лучше выражало бы все свойства данной соли, чем изображаемое формулой $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{a.a.Cl}}$. Весь вопрос, таким образом, сводится к тому, какие именно два аммиака отщепляются при сухом нагревании этой соли или при ее кипячении с HCl , HBr или KI . Наиболее вероятными представляются следующие возможности: удаляются либо 1) два аммиака, связанные друг с другом, либо 2) аммиаки, связанные порознь с платиной, либо 3) аммиаки, связанные с хлором. Клеве делал последнее предположение. Если принять первое предположение, то хлориду второго основания Рейзе надо приписать формулу $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{Cl}}$, а хлориду Пейроне формулу $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.Cl}}{\text{a.Cl}}$. С этой точки зрения прекрасно объясняются реакции отщепления, описанные Клеве и мною. Они так объясняются даже лучше, чем согласно воззрениям Клеве. Действительно, полученные из хлорида Пейроне и замещенного аммиака с платодиамминовыми солями $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.s.Cl}}{\text{a.s.Cl}}$ при кипячении с иодистым калием и т. п. должны давать соединения $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.s.Cl}}{\text{Cl}}$, между тем как изомерные платодиаммины $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{s.s.Cl}}$, получаемые исходя из хлорида второго основания Рейзе, в зависимости от обстоятельств, могут давать $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{Cl}}$, $\text{Pt} \cdot \frac{\text{Cl}}{\text{s.s.Cl}}$ или смесь того и другого соединения. Первое имеет место, например, в случае $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{an.an.Cl}}$, последнее в случае $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{p.p.Cl}}$, а также $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{e.e.Cl}}$.

При принятии второго или третьего предположения о механизме отщепления аммиаков, хлориду второго основания Рейзе должно приписать формулу $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.Cl}}{\text{a.Cl}}$, а хлориду Пейроне $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{Cl}}$. Реакции расщепления платодиамминовых солей $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.a.Cl}}{\text{s.s.Cl}}$, производящихся от хлорида Пейроне, протекают нормально. Однако, реакции расщепления платодиамминовых солей $\text{Pt} \cdot \frac{\text{a.s.Cl}}{\text{a.s.Cl}}$ производящихся от хлорида второго основания Рейзе, обнаруживают аномалии, так как при кипячении с иодистым калием или кислотами иногда отщепляются амины, связанные с платиной, иногда же

¹ Ср. А. А. Гринберг, Изв. Инст., по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, стр. 155. A. F.

амины, связанные с хлором. Однако, все три перечисленных возможности приходится исключить, так как, согласно первому предположению, хлорид Пейроне, а согласно второму и третьему, хлорид второго основания Рейзе должны были бы давать две различные платодиамминовые соли Pt: $a.s.Cl$ и Pt: $s.a.Cl$, Pt: $a.s.Cl$ и Pt: $s.a.Cl$, в зависимости от того, исходить ли при их синтезе

из Pt: $a.Cl$ или из Pt: $s.Cl$. Как будет подробно показано ниже, мне никогда не удавалось наблюдать что-либо подобное. Хлорид Пейроне с пиридином и пиридиновый хлорид Пейроне с аммиаком дают один и тот же платодиамминхлорид. Точно так же хлорид второго основания Рейзе с пиридином и соответствующее пиридиновое соединение с аммиаком дают одно и то же соединение, вполне отличное от предыдущего. Совершенно такие же соотношения наблюдались во всех ниже подробно разобранных случаях.

Все же можно было думать, и я так себе первоначально и представлял, что решающую роль играет неодинаковое средство различных аминов к платине и к хлору. Так, реакцию взаимодействия Pt: $p.Cl$ с аммиаком можно было бы себе представить как простое присоединение с образованием Pt: $p.a.Cl$, между тем как, например, при реакции Pt: $a.Cl$ с пиридином можно было бы предположить такое соотношение средства аммиака и пиридина к платине и хлору, что молекулы пиридина вдвинулись бы между платиной и аммиаком, в результате чего и в этом случае образовалось бы соединение Pt: $p.a.Cl$.

Если бы, однако, такое представление и было приложимо к столь различающимся аминам, как аммиак и пиридин, то оно становится весьма сомнительным, когда дело идет о столь близких друг другу аминах, как аммиак и этиламин. И, ваконец, как мне кажется, оно совершенно не выдерживает критики, если принять во внимание, что даже метиламин и этиламин, этиламин и пропиламин показывают совершенно аналогичные соотношения.

Наконец, имеется еще одна, четвертая, возможность отщепления двух аммиаков из платодиамминовых солей, на основе принятия которой можно легко и без натяжек объяснить все наблюденные факты. Она заключается в том, что 2 аммиака, отщепляющиеся при кипячении с KI и т. п., не связаны между собой, но что один связан с платиной, а другой с хлором. Если это принять, то хлориду второго основания Рейзе нужно придать формулу Pt: $a.Cl$, а хлориду Пейроне формулу Pt: $a.a.Cl$. Оба соединения сохраняют таким образом свои старые формулы, а также старые названия: платозамминхлорид и платосемидиамминхлорид. При соединении

платосемидиамминхлорида Pt: $\frac{a.a.Cl}{Cl}$ с 2 молекулами замещенного аммиака, 2s, образуется Pt: $\frac{a.a.Cl}{s.s.Cl}$. Если присоединять аммиак к соли Pt: $\frac{s.s.Cl}{Cl}$, то получается Pt: $\frac{s.s.Cl}{a.a.Cl}$, т. е. то же самое соединение. Если из этого соединения отщепятся 2 молекулы амина с образованием платозамминхлорида, то это происходит таким образом, что из соединения Pt: $\frac{s.\overline{s}.Cl}{\overline{a}.a.Cl}$ уходит либо пара обведенных рамкой, либо пара необведенных аминов. В обоих случаях образуется соединение Pt: $\frac{s.Cl}{a.Cl}$, содержащее 2 различных амина. Если присоединить 2s к платозамминхлориду, Pt: $\frac{a.Cl}{a.Cl}$, то образуется соединение Pt: $\frac{a.s.Cl}{s.a.Cl}$, где, стало быть, вновь присоединившиеся амины занимают место ушедших; если же присоединить 2a к Pt: $\frac{s.Cl}{s.Cl}$, то совершенно таким же образом возникает соль Pt: $\frac{s.\overline{a}.Cl}{\overline{a}.s.Cl}$, идентичная с только что упомянутой. Если подобное соединение теряет 2 молекулы амина, то это происходит таким образом, что удаляется либо пара обведенных, либо пара необведенных молекул. Происходит потеря либо 2a, либо 2s. Легко можно себе представить, что одна часть соединения разлагается по первой (2a), другая по второй (2s) схеме. Возможно даже, что такое разложение и представляет собой наиболее часто встречающийся случай.

I. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ СОЛЕЙ С ПИРИДИНОМ

Нитрат аргентопиридинового основания



Если растворить азотнокислую соль серебра в небольшом количестве воды и добавить 4 молекулы пиридина, то осадка не образуется. Прибавление винного спирта также не дает осадка. Если же прибавить большое количество эфира, то выпадает очень объемистый снежнобелый осадок искомой соли в виде тонких игл длиной до 1 см. Этот осадок надлежит промыть эфиром и немедленно высушить над серной кислотой. Эта соль не изменяется на воздухе. Она плавится при 87° (неисправл.), а при 100° теряет, хотя и медленно, 2 молекулы пиридина. Дальнейшее длительное нагревание при 100° в течение нескольких дней не вызывало более никакой потери в весе. Продукт нагревания состоит обыкновенно

из слегка почерневшего азотнокислого серебра. Он довольно легко растворим в воде, а также в винном спирту, но не в эфире.

0.5458 г вещества (высущенного над серной кислотой) дали 0.2392 г AgCl
0.5213 г того же вещества потеряли при 100° 0.2508 г пиридина. Продукт нагревания
дал 0.2284 г AgCl

b) $(\text{Ag}, 3\text{Pyg})\text{NO}_3$.

Растворяют 5 частей чистого азотнокислого серебра в 10 частях пиридина, слегка подогревая, и оставляют стоять. Через 24 часа имеет место довольно обильная кристаллизация, причем получаются довольно большие, но нехорошо образованные кристаллы, повидимому, ромбоэдрического габитуса. Маточный раствор сливаются, а кристаллы несколько раз крепко отжимаются между листами пропускной бумаги. Высушенная таким способом соль, при длительном выдерживании над серной кислотой, в конце-концов, хотя и очень медленно, теряет 1 молекулу пиридина и при этом переходит в а). Будучи затем нагрета до 100° , она плавится и медленно теряет еще 2 молекулы пиридина. Исходная соль относительно трудно растворяется в воде.

0.8596 г потеряли над серной кислотой 0.1651 г, при 100° еще 0.3362 г пиридина и дали 0.2990 г AgCl

a) Анализ вещ., высуш. над H_2SO_4	Найдено:	б) Отжатое вещество:	Найдено:
$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 158	48.17	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 79	19.41
Ag 108	32.93	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 158	39.11
NO_3 62	18.90	Ag 108	26.53
	—	NO_3 62	26.18
	—	—	—

($\text{Ag}, 2\text{Pyg}$) NO_3 328 100.00 — — ($\text{Ag}, 3\text{Pyg}$) NO_3 407 100.00 —

II. СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ ОКИСИ МЕДИ С ПИРИДИНОМ

Купритетрапиридинсульфат меди ($\text{Cu}, 4\text{Pyg} \cdot \text{SO}_4$)

Насыщенный на холода раствор медного купороса, при прибавлении пиридина, окрашивается, как уже обнаружено было Андерсоном, в темносиний цвет. Если прибавить к этому раствору большой избыток пиридина, то выделяется соль в виде темносинего кристаллического осадка. При рассмотрении под микроскопом видны короткие, передко крестообразно сросшиеся призмы с крышеобразными и пирамидальными гранями. Часто кристаллы оказываются довольно плохо образованными. Отсосанная, промытая один раз пиридином и высушенная над серной кислотой соль способна долго сохраняться в закрытых сухих сосудах в неизмененном состоянии. На воздухе она очень быстро теряет пиридин и поглощает влагу. Если оставить пробу соли на воздухе и ежедневно помешивать ее платиновой проволокой (помещенной в сосуде), то по истечении нескольких недель потеря в весе в конце-концов составляет 46.9% (вычислено для $4\text{Pyg} - 5\text{H}_2\text{O} = 47.53$). При 100° она в течение нескольких часов легко теряет 3 молекулы пиридина (найдено 50.3;

вычислено 49.84%) и становится прекрасного светлозеленого цвета, почти как швейнфуртская зелень. Дальнейшая потеря пиридина происходит при этой температуре очень медленно. Если же нагреть соль до 150—160°, она очень медленно теряет весь пиридин (найдено 65.94, вычислено 66.36%), причем остается белый безводный сульфат меди. Синий раствор медного купороса в пиридинодержащей воде дает с дитионатом натрия нижеописанный дитионат. С хлороплатинитом калия получается обильный серый кристаллический осадок пиридинового соединения, аналогичного фиолетовой соли Миллона и Комайля ($\text{Cu}_4 \cdot 4\text{NH}_3\text{Cl}_2$, PtCl_2).

0.4547 г вещества (высушенного над серной кислотой) дали после растворения в разведенной соляной кислоте 0.0755 г Cu_2S ; из фильтрата получено 0.2204 г BaSO_4 . 0.7995 г (того же вещества другого приготовления) дали 0.134 г Cu_2S и 0.3978 г BaSO_4 .

	Вычислено:		Найдено:	
$4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	816	66.36	—	65.94
Cu	63.5	13.45	13.26	13.49
SO_3	80	16.82	16.46	17.09
O	16	3.37	—	—
($\text{Cu}_4 \cdot 4\text{Pyr}\text{g} \cdot \text{SO}_4$)	475.5	100.00	—	—

Купритетрапиридиндитионат ($\text{Cu}_4 \cdot 4\text{Pyr}$), S_2O_6

Если смешать раствор 5 г медного купороса в 50 куб. см холодной воды с, приблизительно, 7 г пиридина и к получающейся при этом темно-синей жидкости прибавить 5.5 г (несколько больше одной молекулы) дитионата натрия (насыщенного на холода растворе), то почти тотчас же выпадает обильный, блестящий, прекрасного синего цвета осадок искомой соли, в виде крупных ромбических пластинок (приблизительная величина углов 98.5° и 81.5°). Осадок отсасывается и промывается при помощи пиридинодержащей воды, в которой соль значительно труднее растворима, чем в чистой воде. Промывание ведется до исчезновения в фильтрате реакции на серную кислоту. Затем соль дополнительно раза два промывается винным спиртом, отсасывается и высушивается над серной кислотой. Соль эта на воздухе медленно разлагается, но в закрытых сосудах может долго сохраняться, не изменяясь. При 100° она довольно медленно теряет приблизительно 58% ($4\text{yPr} = 58.65$), но постоянного веса почти что нельзя добиться, потому что дитионат меди при 100°, хотя и чрезвычайно медленно, все же разлагается.

0.5295 г, будучи растворены в разведенной соляной кислоте, дали 0.0784 г Cu_2S . 0.5499 г дали после сплавления с содой и селитрой и надлежащей последующей обработки 0.4813 г BaSO_4 . 0.5087 г дали 0.0752 г Cu_2S .

	Вычислено:		Найдено:	
$4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	816	58.57	—	—
Cu	63.5	11.77	11.84	11.79
S_2O_6	160	29.66	30.05	—
($\text{Cu}_4 \cdot 4\text{Pyr} \cdot \text{S}_2\text{O}_6$)	539.5	100.00	—	—

III. СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С ПИРИДИНОМ

Платосемидипиридинхлорид, Pt: $\frac{\text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}}{\text{Cl}}$

Получается путем растворения 10 г чистого хлорплатинита калия в 100 куб. см холодной воды и добавления раствора 3.7 г чистого пиридина (несколько менее 2 молекул) в 25 куб. см воды. Осадок получается не сразу, а через некоторое время и притом явно кристаллический, серножелтого цвета. Через 24 часа осаждение почти полное. Осадок промывается холодной водой и высушивается на воздухе. Выход 9.4 г (теория по количеству пиридина = 9.90). Под микроскопом соль представляется в виде агрегатов ромбоидальных пластинок, очень часто срастающихся в иглы параллельно длинной диагонали. Благодаря такой структуре, получается картина сетки. Соль эта в холодной воде почти не растворима, в кипящей воде растворяется немного легче и при охлаждении выделяется из раствора в виде острых ромбоидальных пластинок. При 100° она теряет только следы гигроскопической воды.

0.4082 г вещества (высшенного при 100°) дали после сплавления с содой (причем пиридин улетучивается) 0.1872 г Pt и 0.2733 г AgCl
0.5107 г того же вещества дали 0.234 г Pt и 0.8455 г AgCl

Вычислено:			Найдено:	
Pt	195	45.99	45.86	45.82
2Cl	71	16.75	16.56	16.74

Так как это соединение образуется совершенно аналогично хлориду Пейроне, то представляется крайне вероятным, что оно имеет соответственное строение. Но еще достовернее это становится, если принять во внимание, что, как я сейчас покажу, существует изомерное соединение, которое образуется аналогично хлориду второго основания Рейзе, изомерному с хлоридом Пейроне.

Платозопиридинхлорид, Pt: $\frac{\text{Pyr} \cdot \text{Cl}}{\text{Pyr} \cdot \text{Cl}}$

Рейзе получил свой второй хлорид путем нагревания платодиамминхлорида, Pt: $\frac{\text{a.a.Cl}}{\text{a.a.Cl}}$ до 250°, а Пейроне получил то же соединение путем повторного выпаривания платодиамминхлорида с концентрированной соляной кислотой. Как тем, так и другим способом может быть получен также платозопиридинхлорид. Однако, для этого нет необходимости получать соединение Pt: $\frac{\text{P.p.Cl}}{\text{P.p.Cl}}$ в чистом виде. Достаточно нагреть платосемидипиридинхлорид с водным пиридином в закрытой часовом стеклом

колбе на водяной бане, при частом встряхивании, пока все не перейдет в раствор. Полученная бесцветная жидкость содержит платодипиридинхлорид, Pt: p.p.Cl и даёт при выпаривании досуха на водяной бане и дальнейшей сушке в течение 24 часов при 100° бледно-желтый продукт, который и представляет собой искомую соль. Точно так же эта последняя обильно выделяется при нагревании упомянутого раствора платодипиридинхлорида с избыточной концентрированной соляной кислотой на водяной бане в течение нескольких часов. Соединение, полученное таким способом, более кристаллично, и цвет его более чисто-желтый, чем при приготовлении по первому способу. Обоими способами, при тщательной работе, получают количество соли, точно совпадающее с количеством платосемидипиридинхлорида, из которого исходили. Эта соль в воде растворяется еще труднее, чем предыдущая, и кристаллизуется из насыщенного в горячем состоянии раствора в виде звезд, образованных срастанием острых зубчатых игл. При 100° она не изменяется.

0.2973 г вещества (получ. 1-м способом) дали после осторожного прокаливания 0.1861 г Pt 0.3973 г вещества (получ. 2-м способом) дали, после сплавления с содой, 0.1823 г Pt и 0.267 г AgCl

Вычислено:			Найдено:	
Pt	195	45.99	45.78	45.88
2Cl	71	16.72	—	16.63

Все поведение платосемидипиридинхлорида и платозопиридинхлорида показывает, что эти два хлорида изомерны, но не идентичны. Кипящий водный раствор платосемидипиридинхлорида с платинихлористово-дородной кислотой H_2PtCl_6 вскоре дает желтый кристаллический осадок, который под микроскопом оказывается состоящим исключительно из острых, узких агрегатов в форме X. Раствор же платозодипиридинхлорида дает в тех же условиях совсем иной осадок, состоящий из изолированных кристаллических зерен столь малой величины, что форму их с трудом можно разобрать даже при 500-кратном увеличении. Насыщенный в кипящем состоянии раствор платосемидипиридинхлорида с разведенной бромистоводородной кислотой немедленно дает явно кристаллический, светло-желтый осадок в виде плоских игл, образованных срастанием острых ромбических пластинок. Таким образом этот осадок, повидимому, изоморфен с соответствующим хлоридом (стр. 174). Платозопиридинхлорид дает, напротив того, беловатый осадок, который под микроскопом совсем похож на исходный хлорид; только звезды меньше и не так хорошо образованы. Будучи нагреты с разведенным аммиаком на водяной бане, при частом встряхивании, оба хлорида растворяются, причем платосемидипиридинхлорид растворяется скорее; оба хлорида при этом образуют платодиамминовые соли, которые, однако, неодинаковы (см. ниже). Дело в том, что изготовленные таким способом бесцветные аммиач-

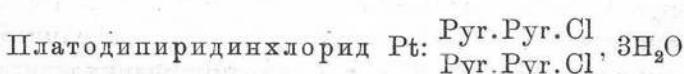
ные растворы, будучи подкислены разведенной соляной кислотой и затем смешаны с хлороплатинитом калия, дают две совершенно различные двойные соли хлористой платины (см. ниже). При действии раствора иода в иодистом калии (иод не должен быть в избытке) они дают две совершенно различные иодоплатиндиамминовые соли. Полученная из платосемидипиридинхлорида соль (которая, вероятно, имеет строение:

$I_2 \cdot Pt: \begin{matrix} p.p.I \\ a.a.I \end{matrix}$

окрашена в бронзовый желтосерый цвет и обладает металлическим блеском.¹ В толстом слое она почти черная; под микроскопом обнаруживается сильный дихроизм.² Более толстые пластинки обломаны под прямым углом и непрозрачны; более тонкие, во многих местах поврежденные пластинки, в зависимости от положения относительно плоскости поляризации света, кажутся прозрачными и окрашенными в совершенно светлый оливковокоричневый цвет, или же почти непрозрачными, окрашенными в очень темнофиолетовосиний цвет. Полученная же из платозопиридинхлорида соль (которая, наверное, построена согласно

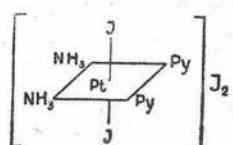
формуле $I_2 \cdot Pt: \begin{matrix} a.p.I \\ p.a.I \end{matrix}$) образует, напротив того, видимые уже простым глазом коричневые иглы, которые при рассмотрении под микроскопом оказываются длинными, тонкими, заостренными и без заметного дихроизма.

По этим причинам и по соображениям, которые будут приведены ниже, можно с достоверностью утверждать, что оба описанные пиридиновые производные хлористой платины различны. Способ их образования показывает, что строение их аналогично строению соответствующих аммиакатов хлористой платины.

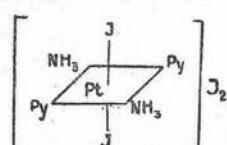


Оба вышеописанные соединения растворяются при нагревании на водяной бане в водном пиридине и дают бесцветные растворы платоди-

¹ Современная формула этой соли должна иметь вид фиг. 1, а формула соответствующего производного платозопиридинхлорида вид фиг. 2 [А. Г.]:



Фиг. 1.



Фиг. 2.

² Сравни Todoplatindiamminjodid, Journ. f. prakt. Chem., [2] 15, 425.

пиридинхлорида (при этом, однако, платозопиридинхлорид растворяется труднее, чем платосемидопиридинхлорид). Платодипиридинхлорид лишь с трудом может быть получен выпариванием его водного раствора при нагревании, так как при этом теряется часть пиридина и, в конце концов остается только платозопиридинхлорид (стр. 175). Однако, при испарении, раствора над серной кислотой соответствующая соль кристаллизуется (из очень концентрированного раствора) в виде прекрасных, блестящих, бесцветных кристаллов, по виду напоминают известковый шпат. Скорее соль эта может быть получена при смешении ее водного раствора сначала с абсолютным винным спиртом, который сам по себе не вызывает осаждения, а затем со значительным количеством эфира, причем соль немедленно осаждается в виде белого кристаллического порошка. Осадок этот подлежит промывке эфиром и сушке на воздухе. При выветривании над серной кислотой соль эта становится матовой и фарфоровидной. Она, хотя и очень медленно, теряет при этом всю кристаллизационную воду. Если такую обезвоженную соль оставить стоять рядом с водою в течение 24 часов, она поглощает обратно всю воду. При 100° она быстро теряет всю воду, но вместе с тем и половину пиридина, причем остается желтый платозопиридинхлорид. В воде платодипиридинхлорид растворяется чрезвычайно легко.

0.4664 г отжатого, воздушно-сухого вещества потеряли при 100° 0.1557 г пиридина + воды = 83.89%. Остаток, после сплавления с содой, дал 0.1426 г Pt и 0.2093 г AgCl 0.4316 г того же вещества (изготовленного 2-м способом) потеряли после долгого стояния над серной кислотой 0.0871 г воды, а затем, будучи помешаны в течение 24 часов рядом с водою, поглотили обратно 0.0853 г этой последней; в течение дальнейших 24 часов продукт не изменился. После нагревания до 100° проба весила 0.2864 г и дала

0.1816 г Pt и 0.1955 г AgCl

0.4232 г вещества (осажден. эфир., высуш. на воздухе) потеряли в течение 2 часов при 100° 0.1417 г, а затем, после дополнительного 24-часового нагревания при 100°, вес остался постоянным

Вычислено:			Найдено:	
2C ₅ H ₅ N	158	24.84	25.02	24.65 (потеря)
Pt	195	30.66	30.49	30.50
2Cl	71	11.16	11.10	11.20
2C ₅ H ₅ N	158	24.84}	25.05	
3H ₂ O	54	8.50}	8.60	33.48
(Pt, 4C ₅ H ₅ N) Cl ₂ 3H ₂ O	636	100.00	—	—

Водный раствор этой соли дает с хлороплатинитом калия окрашенный в матоворозовый (chamois) цвет осадок пиридинового соединения, соответствующего соли Магнуса (см. ниже). От прибавления H₂PtCl₆ раствор платодипиридинхлорида застывает в желтый студень, при стоянии превращающийся в оранжевокрасные кристаллы, возможно, представляющие собой двойную соль хлороплатиндипиридинхлорида с хлористой

платиной;¹ с концентрированной бромистоводородной кислотой раствор платодипиридихлорида дает бесцветные, блестящие как алмаз ромбические пластинки. Иодистый калий также осаждает бесцветные ромбические пластинки. Дитионат натрия вызывает образование длинных, тонких, бесцветных игл. Кипячение с соляной кислотой влечет за собой отщепление пиридина, в результате чего получается платозопиридихлорид (стр. 175). Если смешать сильно подкисленный соляной кислотой раствор платодипиридихлорида с марганцовокислым калием в количестве, немного превышающем нужное для окисления двухвалентной платины в четырехвалентную, и вскипятить с избытком соляной кислоты, то выделяется желтый неясно-кристаллический осадок хлороплатинпиридихлорида, $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$.²

0.3986 г вещества, высущенного при 100° (причем воздушно-сухая соль почти не течет в весе) дали после сплавления с содой и т. п. 0.1564 г Pt и 0.4500 г AgCl

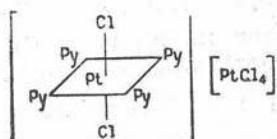
		Вычислено:	Найдено:
$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	158	31.92	—
Pt	195	39.39	39.24
4Cl	142	28.69	28.18
$\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$	495	100.00	—

Платодипиридихлорид-хлористая платина Pt: $\text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 , $\text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}'$, $\text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}''$

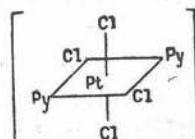
легко получается при осаждении платодипиридихлорида хлороплатином калия в виде матовозового (chamois) осадка, который при рассмотрении под микроскопом оказывается состоящим из очень мелких кристаллов. Лучше всего он получается из кипящего солянокислого раствора, для чего, однако, нет необходимости получать платодипиридихлорид в чистом виде. Достаточно нейтрализовать соляной кислотой щелочной раствор платосеми- или платозопиридихлорида в водном пиридине, пока он еще горячий, и эту жидкость немедленно профильтровать в горячий водный раствор хлороплатинита калия. Полученная таким путем соль матовозового (chamois) цвета и при рассмотрении под микроскопом состоит из ромбоидальных пластинок с обычно хорошо обрисованными

¹ Сравни Клеве Acta Societatis Upsal. 6, V, 27 и 46. По современной номенклатуре эту соль можно назвать плато-дихлоротетрапиридин-хлороплатином и выразить формулой, фиг. 1. Она возникает за счет миграции двух хлоров от $[\text{PtCl}_6]^{4-}$ к $[\text{Pt}4\text{Py}]^{4+}$ и последующего взаимодействия $[\text{Pt}4\text{PyCl}_2]^{4+}$ с $[\text{PtCl}_4]^{4-}$. (A. Г.).

² См. фиг. 2.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

диагоналями. Часто эти пластинки срастаются параллельно ребрам, образуя скопления из 4 и более единиц. В воде соль эта почти совсем нерастворима. Не изменяется она и при 100°.

0.3978 г вещества (высущенного при 100°) дали 0.1827 г Pt и 0.2704 г AgCl

	Вычислено:	Найдено:
2Pt	390	45.99
4Cl	142	16.75

Платопиридинамминхлорид α , Pt: Pyr. Pyr. Cl
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$

Этого соединения в чистом виде я не получал, а исследовал его постольюку, поскольку мне казалось нужным для настоящей работы. В растворе оно легко получается при растворении платосемидипиридинахлорида в горячем разведенном аммиаке и платосемидамминхлорида в горячем водном пиридине. В противоположность нижеописанной изомерной соли Pt: Pyr. NH₃. Cl, соединение это не осаждается из нейтрального или слегка кислого водного раствора абсолютным винным спиртом. Однако, оно может быть выделено в виде кристаллов из раствора последовательным добавлением спирта и значительного количества эфира. Если к свеже-приготовленному, еще горячему щелочному раствору прибавить значительный избыток концентрированной соляной кислоты и нагреть полученный продукт на водяной бане, принимая все меры для предотвращения доступа воздуха, то вскоре выделяются желтые, довольно большие иглы, количество которых, по мере нагревания, увеличивается, и которые могут быть получены почти совершенно без примеси нижеуказанной коричневой соли. Желтая игольчатая соль, после промывания водою и винным спиртом, совсем не содержит воды и представляет собою платозопиридинамминхлорид Pt: Pyr. Cl, таким образом, при действии соляной кислоты на Pt: p.p. Cl a.a. Cl, в раствор переходит как пиридин, так и аммиак. Соль эта может быть перекристаллизована из горячей воды, подкисленной HCl.

0.3676 г вещества (высущенного при 100°) дали после сплавления с содой 0.1978 г Pt и 0.2920 г AgCl

	Вычислено:	Найдено:
C ₅ H ₅ N	79	21.88
NH ₃	17	4.69
Pt	195	53.87
2Cl	71	19.61

Pt: Pyr. Cl
 $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ 362 100.00 —